Zeitschrift
für
anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Hannover, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U. S. A.), F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, F. KEHRMANN-Lausanne, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, FR. PANETH-Berlin, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, TH. W. RICHARDS-Cambridge, Mass. (U.S.A.), E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, V. ROTHMUND-Prag, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. STOCK-Berlin-Dahlem, A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt, R. ZSIGMONDY-Göttingen

herausgegeben von

G. Tammann in Göttingen und **Richard Lorenz** in Frankfurt a. M.

Hundertsechzigster Band

Mit 58 Figuren im Text und 2 Tafeln

1927

LEIPZIG / VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Chem. Inst.
Harr.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1 bis 3.

Ausgegeben am 21. Februar 1927.

Seite

DTSCH. CHEMISCHE GESELLSCHAFT: Siebenter Bericht der Deutschen Atomgewichts-Kommission. (28. Dezember 1926.) 1

A. HANTZSCH und H. CARLSOHN: Über echte und ψ-Haloidsalze. Mit 2 Figuren im Text. (18. November 1926.) 5

A. GUTBIER† und BERTA OTTENSTEIN: Kolloidsynthesen mit Hilfe von Zinn(II)-chlorid. I. Mitteilung: Über Palladium–Zinn(IV)-oxyd–Purpur. (27. November 1926.) 27

A. GUTBIER† und BERTA OTTENSTEIN: Kolloidsynthesen mit Hilfe von Zinn(II)-chlorid. II. Mitteilung: Über Selen- und Tellur-Zinn(IV)-oxydhydratpurpur. Experimentell bearbeitet gemeinsam mit E. KESSLER. (27. November 1926.) 48

KURT LINDNER: Über die Chloride des zweiwertigen Molybdäns, Wolframs und Tantals. V. Mitteilung. 3-Tantal-6-chlorid oder Tantal-3-chlorid? Bemerkungen zu der Arbeit von RUFF und THOMAS „Derivate des Tantal-3-chlorids." (22. November 1926.) 57

JOSEF BICSKEI: Die Bestimmung der schwefligen Säure und ihrer Salze. (27. November 1926.) 64

E. KORDES: Die Entropieänderung beim Schmelzen. I. Mitteilung. Die Abhängigkeit der Entropieänderung der Elemente von der Ordnungszahl. Mit einer Figur im Text. (27. November 1926.) 67

AUGUST RAUCH: Quantitative Bestimmung des Kaliums mit Hilfe elektrometrischer Titration. Mit einer Figur im Text. (27. November 1926.) 77

D. BALAREW: Zur Kenntnis der Reaktionen in festem Zustande VII. (8. Dezember 1926.) 92

G. TAMMANN: Zur Kritik des Herrn Balarew. (31. Dezember 1926.) . . 101

ERNST BIESALSKI: Beitrag zur Natur des Basenaustausches. (25. Nov. 1926.) 107

J. H. DE BOER, P. CLAUSING und G. ZECHER: Eine einfache Methode zur Herstellung kleiner Mengen Kalium-, Rubidium- oder Cäsiummetall. Mit einer Figur im Text. (18. Dezember 1926.) 128

ERIK SADOLIN: Untersuchungen über die Löslichkeit des Lanthanhydroxyds. Mit 4 Figuren im Text. (27. November 1926.) 133

J. BÖHM und O. HASSEL: Die Kristallstruktur des Calciumsilicids $CaSi_2$. Mit 2 Figuren im Text. (27. November 1926.) 152

R. KLEMENT: Die Molekularvolumina der Halogeno-pentammin-kobalti- und -chromihalogenide. Mit 2 Figuren im Text. (20. Dezember 1926.) 165

ERNST JÄNECKE, W. EISSNER und RUDOLF BRILL: Über das System NH_4NO_3–$(NH_4)_2SO_4$–H_2O. Mit 3 Figuren im Text u. 2 Tafeln. (1. Dez. 1926.) 171

W. F. DE JONG u. H. W. V. WILLEMS: Existenz und Struktur der Disulfide NiS_2 und CoS_2. Mit einer Figur im Text. (6. Dezember 1926.) . . 185

LUIGI ROLLA und LORENZO FERNANDES: Über das Element der Atomnummer 61 (Florentium.) Zweite Mitteilung. (8. Dezember 1926.) . 190

R. WEINLAND und K. HAGER: Über Verbindungen des 6wertigen Urans mit aromatischen Oxysäuren. (15. Dezember 1926.) 193

M. F. M.

Seite

Assen Asmanow: Über die Oxydation des zweiwertigen Chroms unter Luftabschluß in wäßriger Lösung. Mit 6 Figuren im Text. (11. Oktober 1926.) 209

C. Tubandt und Herm. Reinhold: Über gemischte elektrische Leitung in einheitlichen festen Verbindungen. Mit 2 Figuren im Text. (6. Dez. 1926.) 222

Rita Brunetti: Über die Entdeckung und die K-Absorptionskante des Elementes mit der Ordnungszahl 61. Mit einer Figur im Text. (8. Dezember 1926.) 237

G. Tammann und K. Kollmann: Die Löslichkeit der Metalle der Eisengruppe und des Kupfers im Quecksilber. Mit 3 Figuren im Text. (4. Januar 1927.) 242

G. Tammann und J. Hinnüber: Über die Löslichkeit von Metallen im Quecksilber und die Potentiale sehr verdünnter Amalgame. Mit 9 Figuren im Text. (4. Januar 1927.) 249

Josef Bicskei: Über die Bestimmung von Cyaniden und Rhodaniden. (6. Dezember 1926.) 271

Heft 4.

Ausgegeben am 4. März 1927.

L. Fresenius, A. Eichler und H. Lederer: Über die katalytischen Eigenschaften der Mineralwässer. I. Verhalten gegenüber Wasserstoffsuperoxydlösungen, untersucht am Wiesbadener Kochbrunnen. Mit 5 Figuren im Text. (5. Januar 1927) 273

C. Tubandt und M. Haedicke: Elektrizitätsleitung in Schwermetallsulfiden. (6. Dezember 1926.) 297

P. Selényi: Über den Nachweis des Thoriums in den Glühfäden fertiger Vakuumlampen. Mit 2 Figuren im Text. (3. Januar 1927.) . . . 318

C. Tubandt und Ernst Münzing: Über Gleichgewichte zwischen geschmolzenen Metallen und Salzen. Mit 2 Figuren im Text. (6. Dezember 1926.) 323

A. Kurtenacker und Felicitas Werner: Die Katalyse des Hydroxylamins. III. (3. Januar 1927.) 333

G. Tammann und H. H. Meyer: Zur Bestimmung der Kristallitenorientierung durch Erzeugung von Gleitlinien. Mit 8 Figuren im Text. (3. Januar 1927.) 347

Kin'ichi Someya: Die Anwendung von flüssigem Amalgam in der volumetrischen Analyse. VII. Oxydimetrische Bestimmung von Chrom. (18. November 1926.) 355

F. Oberhauser und W. Hensinger: Über die quantitative Bestimmung der Ameisensäure. Mit einer Figur im Text. (13. Januar 1927.) . . 366

O. Faust: Oberflächenspannung und Viscosität von wäßriger Kalium-, Natrium-, Lithium-, Thallium-, Barytlauge und Natriumcarbonatlösung. (3. Januar 1927.) 373

G. Birstein und N. Lobanow: Zur Kinetik der Formiatbildung. Mit 2 Figuren im Text. (3. Januar 1927.) 377

A. Kurtenacker und Felicitas Werner: Die Katalyse des Hydroxylamins. IV. Der Zerfall des Hydroxylamins in alkalischer Lösung. (17. Januar 1927.) 387

J. A. Christiansen: Zur Diskussion der Konstitution der Borverbindungen. (17. Januar 1927.) 395

Kin'ichi Someya: Die Anwendung von flüssigem Amalgam in der volumetrischen Analyse. VIII. Oxydimetrische Bestimmung von Kupfer und Zinn unter Anwendung von Wismutamalgam. (1. Dezember 1926.) 404

Siebenter Bericht der Deutschen Atomgewichts-Kommission.

In der Zeit vom Dezember 1925 bis Ende November 1926 veröffentlichte Abhandlungen.

1927. Praktische Atomgewichte.

Ag	Silber	107,88	Mn	Mangan	54,93
Al	Aluminium	26,97	Mo	Molybdän	96,0
Ar	Argon	39,88	N	Stickstoff	14,008
As	Arsen	74,96	Na	Natrium	23,00
Au	Gold	197,2	Nb	Niobium	93,5
B	Bor	10,82	Nd	Neodym	144,3
Ba	Barium	137,4	Ne	Neon	20,2
Be	Beryllium	9,02	Ni	Nickel	58,68
Bi	Wismut	209,0	**O**	**Sauerstoff**	**16,000**
Br	Brom	79,92	Os	Osmium	190,9
C	Kohlenstoff	12,00	P	Phosphor	31,04
Ca	Calcium	40,07	Pb	Blei	207,2
Cd	Cadmium	112,4	Pd	Palladium	106,7
Ce	Cerium	140,2	Pr	Praseodym	140,9
Cl	Chlor	35,46	Pt	Platin	195,2
Co	Kobalt	58,97	Ra	Radium	226,0
Cp	Cassiopeium	175,0	Rb	Rubidium	85,5
Cr	Chrom	52,01	Rh	Rhodium	102,9
Cs	Cäsium	132,8	Ru	Ruthenium	101,7
Cu	Kupfer	63,57	S	Schwefel	32,07
Dy	Dysprosium	162,5	Sb	Antimon	121,8
Em	Emanation	222	Sc	Scandium	45,10
Er	Erbium	167,7	Se	Selen	79,2
Eu	Europium	152,0	Si	Silicium	28,06
F	Fluor	19,00	Sm	Samarium	150,4
Fe	Eisen	55,84	Sn	Zinn	118,7
Ga	Gallium	69,72	Sr	Strontium	87,6
Gd	Gadolinium	157,3	Ta	Tantal	181,5
Ge	Germanium	72,60	Tb	Terbium	159,2
H	Wasserstoff	1,008	Te	Tellur	127,5
He	Helium	4,00	Th	Thorium	232,1
Hf	Hafnium	178,6	Ti	Titan	48,1
Hg	Quecksilber	200,6	Tl	Thallium	204,4
Ho	Holmium	163,5	Tu	Thulium	169,4
In	Indium	114,8	U	Uran	238,2
Ir	Iridium	193,1	V	Vanadium	51,0
J	Jod	126,92	W	Wolfram	184,0
K	Kalium	39,10	X	Xenon	130,2
Kr	Krypton	82,9	Y	Yttrium	89,0
La	Lanthan	138,9	Yb	Ytterbium	173,5
Li	Lithium	6,94	Zn	Zink	65,37
Mg	Magnesium	24,32	Zr	Zirkonium	91,2

In der Berichtsperiode wurden keine Untersuchungen veröffentlicht, die zu einer Änderung in der für 1926 herausgegebenen Tabelle Veranlassung geben würden.

Der Bericht zerfällt wieder in drei Teile, von denen der erste die nach physiko-chemischen, der zweite die nach chemisch-gravimetrischen Verfahren bestimmten Atomgewichte behandelt, während der dritte über die Fortschritte in der Isotopen-Frage bei den gewöhnlichen, nicht radioaktiven Elementen berichtet.

M. Bodenstein, O. Hahn,
O. Hönigschmid (Vors.), R. J. Meyer.

Tabelle der chemischen Elemente und Atomarten in der Reihenfolge der Ordnungszahlen.

Durch Erhöhung des spektralen Auflösungsvermögens seines Massen-Spektrographen auf das Fünffache der früheren Leistung konnte Aston[1]) den einwandfreien Nachweis erbringen, daß der vordem für einheitlich gehaltene Schwefel aus drei Atomarten mit den At.-Geww. 32, 33 und 34 besteht. Die schwereren Isotopen 33 und 34 machen allerdings zusammen nur 3 % der Gesamtatome des Mischelementes Schwefel aus. Die Linie S_{34} ist etwa 3mal so intensiv wie S_{33}. Das praktische At.-Gew. des Schwefels 32,07 stimmt mit diesen Ergebnissen gut überein.

Präzisions-Bestimmungen der Massenspektren von Li_6 und Li_7 wurden von J. L. Costa[2]) durchgeführt. Nach der früher schon von Aston für die genaue At.-Gew.-Bestimmung des Wasserstoffs (1,008) benutzte Methode des „Einschließens“ — bei Costa „encadrement“ genannt — konnte Costa das At.-Gew. des Li_6 zu $6{,}009 \pm 0{,}002$ feststellen. Denkt man sich Li_6 aus 1 Atom Helium und 2 Atomen Wasserstoff aufgebaut, so ergibt sich hier also — ähnlich wie bei der Bildung von Helium aus 4 Atomen Wasserstoff — ein Massendefekt, der aber geringer ist als beim Helium. Die Bestimmung der Linie Li_7 war nicht ganz so genau, wie die von Li_6; das At.-Gew. von Li_7 liegt nach Costa zwischen 7,010 und 7,013.

In der Isotopen-Tabelle sind, wie bisher, mit Ausnahme des Wasserstoffs, nur die ganzen At.-Gew.-Zahlen aufgeführt. Bei den radioaktiven Atomarten ist nichts Neues zu berichten.

---

[1]) F. W. Aston, *Nature* **117** (1926), 893.

[2]) J. L. Costa, *Compt. rend.* **180** (1925), 1661; ***Ann. Physique*** [10] **3** (1925), 425.

Außer der Isotopen-Tabelle der gewöhnlichen Elemente ist diesmal auch eine Tabelle der isobaren inaktiven Atomarten aufgenommen, also der Atomarten, die bei verschiedener Ordnungszahl das gleiche At.-Gew. besitzen.

Isotopen-Tabelle der gewöhnlichen chemischen Elemente, soweit bisher bekannt.

Ordnungszahl	Symbol	Element	Praktisches At.-Gew.	Anzahl der Atomarten	Einzel-At.-Gew.[1])
1	H	Wasserstoff . .	1,008	1	1,008
2	He	Helium	4,00	1	4
3	Li	Lithium	6,94	2	6b, 7a
4	Be	Beryllium . . .	9,02	1	9
5	B	Bor	10,82	2	10b, 11a
6	C	Kohlenstoff . .	12,00	1	12
7	N	Stickstoff. . . .	14,008	1	14
8	O	Sauerstoff . . .	16,000	1	16
9	F	Fluor	19,00	1	19
10	Ne	Neon	20,2	2 (3)	20a, (21), 22b
11	Na	Natrium	23,00	1	23
12	Mg	Magnesium . .	24,32	3	24a, 25b, 26c
13	Al	Aluminium . .	26,97	1	27
14	Si	Silicium	28,06	3	28a, 29b, 30c
15	P	Phosphor. . . .	31,04	1	31
16	S	Schwefel	32,07	3	32a, 33c, 34b
17	Cl	Chlor	35,46	2	35a, 37b
18	Ar	Argon	39,88	2	36b, 40a
19	K	Kalium	39,10	2	39a, 41b
20	Ca	Calcium	40,07	2	40a, 44b
21	Sc	Scandium . . .	45,10	1	45
22	Ti	Titan	48,1	1 (2)	48 (50)
23	V	Vanadium . . .	51,0	1	51
24	Cr	Chrom	52,01	1	52
25	Mn	Mangan.	54,93	1	55
26	Fe	Eisen	55,84	2	54b, 56a
27	Co	Kobalt	58,97	1	59
28	Ni	Nickel	58,68	2	58a, 60b
29	Cu	Kupfer	63,57	2	63a, 65b
30	Zn	Zink	65,37	4	64a, 66b, 68c, 70d
31	Ga	Gallium	69,72	2	69a, 71b
32	Ge	Germanium . .	72,60	3	70c, 72b, 74a
33	As	Arsen	74,96	1	75
34	Se	Selen	79,2	6	74f, 76c, 77e, 78b, 80a, 82d
35	Br	Brom	79,92	2	79a, 81b
36	Kr	Krypton	82,9	6	78f, 80e, 82c, 83d, 84a, 86b

[1]) Die Buchstaben-Indices geben nach Aston die relative Beteiligung der betreffenden Atomart in dem Misch-Element an (a = stärkste, b = schwächere Komponente usw.). Die eingeklammerten Zahlen sind zweifelhafte Werte, die nur der Vollständigkeit halber mit angeführt sind.

Isotopen-Tabelle (Fortsetzung).

Ordnungszahl	Symbol	Element	Praktisches At.-Gew.	Anzahl der Atomarten	Einzel-At.-Gew.
37	Rb	Rubidium . . .	85,5	2	85a, 87b
38	Sr	Strontium . . .	87,6	2	86b, 88a
39	Y	Yttrium	89,0	1	89
40	Zr	Zirkonium . . .	91,2	3 (4)	90a, 92c, 94b, (96)
47	Ag	Silber.	107,88	2	107a, 109b
48	Cd	Cadmium . . .	112,4	6	110c, 111e, 112b, 113d, 114a, 116f
49	In	Indium	114,8	1	115
50	Sn	Zinn	118,7	7 (8)	116c, 117f, 118b, 119e, 120a, (121), 122g, 124d
51	Sb	Antimon	121,8	2	121a, 123b
52	Te	Tellur.	127,5	3	126b, 128a, 130a
53	J	Jod	126,92	1	127
54	X	Xenon	130,2	9	124, 126, 128, 129a, 130, 131c, 132b, 134d, 136e
55	Cs	Cäsium	132,8	1	133
56	Ba	Barium	137,4	1 (2)	(136), 138a
57	La	Lanthan	138,9	1	139
58	Ce	Cerium	140,2	2	140a, 142b
59	Pr	Praseodym . . .	140,9	1	141
60	Nd	Neodym	144,3	3 (4)	142, 144, (145), 146
80	Hg	Quecksilber . .	200,6	6	198d, 199c, 200b, 201e, 202a, 204f
83	Bi	Wismut	209,0	1	209

Tabelle
der bisher festgestellten isobaren Atomarten inaktiver Elemente.

Ar_{40}	Zn_{70}	Ge_{74}	Se_{78}	Se_{80}	Se_{82}	Kr_{86}	Cd_{116}
Ca_{40}	Ge_{70}	Se_{74}	Kr_{78}	Kr_{80}	Kr_{82}	Sr_{86}	Sn_{116}
$Sn_{(121)}$	Sn_{124}	Te_{126}	Te_{128}	Te_{130}	X_{136}	Ce_{142}	
Sb_{121}	X_{124}	X_{126}	X_{128}	X_{130}	$Ba_{(136)}$	Nd_{142}	

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Dezember 1926.

Über echte und ψ-Haloidsalze.

Von A. Hantzsch und H. Carlsohn.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Nach den Untersuchungen von K. Schaefer[1]) über die Salpetersäure[1]) und andere anorganische Säuren[2]), sowie des einen von uns über die Halogenwasserstoffe[3]) sind diese Säuren gleich den zugehörigen Estern homöopolare Stoffe und völlig verschieden von den entsprechenden Alkalisalzen. Sie sind wegen dieser Konstitutionsverschiedenheit Pseudosäuren genannt worden. Durch Wasser werden sie um so vollständiger, je stärker sie sind, zu den optisch mit den Alkalisalzen identischen echten Hydroxoniumsalzen gelöst. In diesen „echten" Salzen ist das Valenzelektron, im Gegensatz zu seinem Verhalten in Pseudoelektrolyten, vollständig in den Verband des negativen Bestandteils übergegangen.

In der vorliegenden Arbeit haben wir die Frage behandelt: Führt in einer auf experimentellem Wege als Pseudosäure erkannten Wasserstoffverbindung die Substitution des Wasserstoffatoms durch ein Metallatom stets zu einem echten Salze, oder gibt es auch Pseudosalze, die sich von einer Pseudosäure ohne Konstitutionsänderung ableiten?[4])

Zusammenhang zwischen Konstitution und Spannungsreihe.

Bekanntlich lassen sich die Metalle entsprechend ihrem verschiedenen chemischen Verhalten zu einer sogenannten Spannungsreihe ordnen, in welcher der Wasserstoff auch eine bestimmte Stelle einnimmt. Man nennt allgemein die Metalle, die über dem Wasserstoff stehen, „positiver als Wasserstoff", und die übrigen Metalle „negativer als Wasserstoff". Sind nun von einer Pseudosäure sämtliche Metallsalze bekannt, dann müssen die Salze, deren Metalle

---

[1]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **97** (1916), 285; **98** (1916), 70.

[2]) *Z. phys. Chem.* **93** (1918), 312.

[3]) A. Hantzsch, *Ber.* **59** (1926), 1096.

[4]) Siehe Dissertation H. Carlsohn, Leipzig 1924.

negativer als Wasserstoff sind, Pseudosalze sein. Die Salze der Metalle, die positiver als Wasserstoff sind, dürfen aber auf Grund der vorliegenden Untersuchung nicht alle ohne weiteres als echte Salze aufgefaßt werden, sondern die Grenze zwischen Pseudosalzen und echten Salzen wird um so näher bei der zugehörigen Wasserstoffverbindung liegen, je größer die Tendenz dieser Säure zur Bildung echter Salze ist.

Aus dem Zusammenhang zwischen Konstitution und Spannungsreihe ergibt sich also bereits ein gewisses Arbeitsprogramm für die Behandlung obiger Frage. Als Spannungsreihe kommt aber unserer Ansicht nach nur eine Ionisierungsspannungsreihe in Betracht. Unter Ionisierungsspannung versteht man bekanntlich die Spannung, die ein Elektron durchlaufen haben muß, um beim Auftreffen auf ein Atom dieses letztere in ein positives Atomion und ein Elektron zu zerlegen. Die Ionisierungsspannung ist mit dem Begriff der Ionisierungsarbeit, ausgedrückt in cal/Atom, durch die folgende Beziehung verknüpft:

Ionisierungsarbeit in cal/Atom = 23046 × Ionisierungsspannung.

Ordnet man die einwertigen Metalle nach der Größe ihrer Ionisierungsarbeit, so erhält man die in Tabelle 1 folgende Reihe, wobei die den Zahlen zugrunde liegenden Ionisierungsspannungen dem Buche von J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße. Springer 1926, S. 106ff., entnommen sind.

Tabelle 1.

Metall	Cs	Rb	K	Na	Li	Tl	Ag	Cu	Au	H
Ionisierungsarbeit in cal/Atom	89	96	99	116	123	167	173	176	213	310

Bei den zweiwertigen Metallen haben wir den Mittelwert der Ionisierungsarbeiten für das erste und zweite Elektron mit der Ionisierungarbeit des Wasserstoffs verglichen und die in Tabelle 2 folgende Reihe erhalten:

Tabelle 2.

Metall	Ba	Sr	Ca	Mg	Mn	H	Zn	Cd	Cu	Hg
Ionisierungsarbeit für das 1. Elektron	119	130	139	174	170	310	215	205	176	239
Ionisierungsarbeit für das 2. Elektron	228	251	271	344	440	—·	412	429	480	437
Mitttelwert:	174	191	205	259	305	310	314	317	329	338

Derartige Reihen könnten auch für die höherwertigen Metalle aufgestellt werden, wenn deren Ionisierungsarbeiten bekannt sind. Man erhält jedoch in jedem Falle eine andere Anordnung der Metalle als die nach der Zersetzungsspannung oder die der VOLTA'schen Spannungsreihe. In jener steht z. B. das Lithium an erster Stelle, als das Metall mit größter Lösungstension, während es auf Grund der Ionisierungsarbeit als am wenigsten positives Alkalimetall analog wie in der VOLTA'schen Spannungsreihe hinter dem Natrium steht. Die Anordnung der Edelmetalle nach der Ionisierungsarbeit weicht noch mehr von denen der beiden anderen Spannungsreihen ab, denn die Edelmetalle Silber und Gold werden durch geringeren Arbeitsaufwand ionisiert als der Wasserstoff.

Allgemeines Verhalten der Haloidsalze.

Wie eingangs erwähnt, sind die Halogenwasserstoffe vollkommen anders konstituiert als ihre Alkalisalze, denn sie entsprechen ihren Estern, sind also Pseudosäuren. Sie sind auch keine heteropolaren Verbindungen. Nach BORN und HEISENBERG[1]) befindet sich der H˙-Kern in der äußeren Elektronenhülle des Chlorions, nach GRIMM[2]), PANETH und RABINOWITSCH[3]) und unseren Untersuchungen[4]) sind die Halogenwasserstoffe den Edelgasen ähnlich gebaut. Wir vermuten, daß die Stelle des 8. Elektrons beim Halogen entweder durch das Wasserstoffatom oder gleichzeitig durch das Valenzelektron und den H˙-Kern besetzt ist. Es ist also:

$$[HCl] \sim Ar$$
$$[HBr] \sim Kr$$
$$[HJ] \sim X$$

während im Gegensatz hierzu die Alkalihalogenide nach KOSSEL aus zwei edelgasähnlichen Gebilden bestehen:

$$[Na][Cl] \sim Ne + Ar$$
$$[Na][Br] \sim Ne + Kr$$
$$[Na][J] \sim Ne + X.$$

Die Untersuchungen über die Konstitution[5]) der Metallhalogenide im homogenen Zustande werden, wie wir bereits angedeutet[6]) haben,

---

[1]) *Z. f. Physik* **23** (1924), 388.
[2]) *Z. Elektrochem.* **31** (1925), 474.
[3]) *Ber.* **58** (1925), 1138.
[4]) *Ber.* **58** (1925), 1741.
[5]) Siehe *Elektrochem.* **29** (1923), 234.
[6]) *Ber.* **58** (1925), 1741.

erschwert durch das Vorhandensein von Assoziation bzw. Autokomplexbildung. Unter Zuhilfenahme der Regeln der übereinstimmenden Zustände und der Ergebnisse von Untersuchungen über die Oberflächenspannung können zwei verschiedene Arten von Assoziation möglich sein: eine physikalische und eine chemische Assoziation.

Eine physikalische Assoziation, die wahrscheinlich in den geschmolzenen Halogeniden der Alkalimetalle vorliegt, kann zwar durch Messen der Oberflächenspannung, wahrscheinlich aber nicht durch chemische Reaktionen nachgewiesen werden. Aus der Gültigkeit der Regeln der übereinstimmenden Zustände[1])

$$\frac{\text{Sdp.}}{\text{Smp.}} = \text{const.}$$

glauben wir schließen zu dürfen, daß diese physikalische Assoziation auch ohne Einfluß auf den Schmelzpunkt ist.[2])

Im Gegensatz hierzu beeinflußt die chemische Assoziation in sehr hohem Grade die chemischen Eigenschaften und die physikalischen Konstanten der betreffenden Salze. Schmelzpunkte und Siedepunkte, Löslichkeit und chemisches Verhalten usw., werden durch diese Assoziation, welche in vielen Fällen auch als Komplexbildung anzusehen ist, mitunter sehr stark verändert.

Eine chemische Assoziation ist nach unseren Untersuchungen[3]) bei den Vertretern der extremen Gruppen, den heteropolaren Alkalisalzen und den homöopolaren Tetrahalogeniden der 4. Gruppe, wie Zinn^{IV}-chlorid und Blei^{IV}-chlorid, nicht oder kaum vorhanden.

Ein weiteres besonders ausgezeichnetes Beispiel für die Berechtigung, bei Konstitutionsfragen die Assoziation zu berücksichtigen, ergibt sich aus den Eigenschaften des Quecksilber^{II}-jodids.

Die rote Farbe des festen Salzes wird gegenwärtig in erster Linie auf eine starke Ionendeformation des Jodions zurückgeführt. Wir haben nun gezeigt, daß gerade die Salze, bei denen die Ionendeformation am größten sein soll[4]), nämlich bei den Halogeniden der 4. Gruppe, z. B. den Zinn^{IV}-Halogeniden, keine Verbindungen mit deformierten Ionen sondern homöopolare Atomverbindungen

---

[1]) R. Lorenz u. W. Herz, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **122** (1922), 51—60.
[2]) *Ber.* **58** (1925), 1743.
[3]) *Ber.* **58** (1925), 1743.
[4]) Fajans u. Joos, *Z. f. Physik* **23** (1924), 1.

sind, weil die Schmelzpunkte als arithmetisches Mittel der Schmelzpunkte der Atomkomponenten berechnet werden können nach der Beziehung[1]):

$$\text{Smp.}_{\text{Verbindung MeHal}_n} = \frac{\text{Smp.}_{\text{Me}} + n \cdot \text{Smp.}_{\text{Hal}}}{n+1}.$$

Nun löst sich aber das rote Quecksilber^{II}-jodid in Äther und Alkohol monomolar und farblos. Auch absorbiert nach H. Ley[2]) selbst eine bei 180° hergestellte 36%ige alkoholische Lösung von Quecksilber^{II}-jodid entgegen den anderen älteren Literaturangaben im Sichtbaren nicht. Danach müßte also in diesen Lösungen die Deformation des Jodions wesentlich kleiner geworden sein. Allein im Gegensatz hierzu löst sich das rotgelbe Zinn^{IV}-jodid in Äther ohne Farbänderung, d. h. rotgelb und nicht farblos. Demnach würde beim Zinn^{IV}-jodid die Deformation des Jodions durch den Lösungsvorgang nicht verändert worden sein. Dieser anscheinende Widerspruch im Verhalten der beiden Jodide läßt sich einfach nur erklären durch Berücksichtigung der Assoziation. Das rotgelbe, durch seinen normalen Schmelzpunkt als monomolar erkannte feste Zinn^{IV}-jodid löst sich auch in Äther monomolar, das rote Quecksilberjodid hingegen ist auf Grund seines vom normalen abweichenden Schmelzpunkt assoziiert, und zwar nach unseren später folgenden Entwicklungen ein „Pseudo-Autokomplexsalz“

$$\left[\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\!\!>\!\!Hg\cdots\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\!\!>\!\!Hg\right]$$

im Gegensatz zum echten farblosen Komplexsalz

$$\left[\begin{matrix}J\\J\end{matrix}Hg\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right]K_2,$$

das sich aber monomolar als $\left[Hg\!<\!\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right]$ in Äther löst. Der Übergang rot → farblos beim Lösungvorgang muß daher in erster Linie auf Auflösung der chemischen Assoziation zurückgeführt werden. Durch die Komplexbildung im festen Zustande wird jedoch sicher eine Atom- bzw. Molekül-Deformation hervorgerufen, durch welche die rote Farbe des Quecksilber^{II}-jodids verursacht wird. Ob die chemische Assoziation nur bei ψ-Salzen oder Nichtelektrolyten möglich ist, kann allerdings zur Zeit noch nicht einwandfrei beantwortet werden, ist aber sehr wahrscheinlich; denn in Pseudosalzen, die durch Wasser-

---

[1]) *Ber.* **58** (1925), 1745.

[2]) *Z. anorg. Chem.* **82** (1913), 332.

anlagerung in echte Salze übergehen, sind Nebenvalenzen von stark chemischer Wirkung latent vorhanden, die bei Abwesenheit von Wasser, d. h. im homogenen Zustande, eben diese chemische Vereinigung von zwei oder mehreren Molekülen bedingen.

Bei echten Elektrolyten fehlt vielleicht im allgemeinen diese Art von stark wirkenden Nebenvalenzen. Im Sinne WERNER's bedeutet dies, daß die innere Sphäre des Komplexes gesättigt ist, im Sinne der Elektronentheorie, daß die Ionen der echten Salze eine stabile Anordnung der Elektronen besitzen.

Chemischer Nachweis von Pseudosalzen.

Für den chemischen Nachweis von echten und Pseudo-Salzen kommen vorwiegend Reaktionen in den Lösungen der Salze in Betracht. Allerdings lassen diese auch öfters Schlüsse über deren festen Zustand zu.

Von WERNER[1]) ist zuerst der Nachweis erbracht worden, daß gewisse Metallhalogenide in ihren Lösungen die ihnen zukommenden Ionenreaktionen der Halogene auf Zugabe von Silbersalzen nicht geben, und daher das Halogenion in anderer, d. h. nichtionogener Bindung enthalten müssen, z. B. das grüne Chromchlorid $[ClCr(OH_2)_5]Cl_2$, in dem nur $^2/_3$ des gesamten Chlors sofort als Chlorsilber gefällt werden. Ähnlich dürfen wir ganz allgemein solche Salze, bei denen Ionenreaktionen zu erwarten sind, aber nicht eintreten, als Verbindungen mit nichtionogener Bindung, also als Pseudosalze ansehen.

Es gibt nun außer der „Chlorsilberreaktion“ noch eine ebenso einfache, aber in ihrer Bedeutung bisher noch nicht genügend erkannte Reaktion, nämlich die „Schwefelsäurereaktion“.

Schon VIARD[2]) hat beobachtet, daß sich verschiedene Metallhalogenide, wie Kupferchlorid, zwar in Wasser sehr gut lösen und darin dissoziiert sind, aber mit konzentrierter Schwefelsäure unter gewissen Bedingungen kaum Chlorwasserstoffgas entwickeln, sondern als wasserfreie Halogenide ausgefällt werden. Und wennschon hierbei die Salzhydrate zuerst durch die konzentrierte Schwefelsäure dehydratisiert werden, da sich hierbei zuerst die Farbe der Salze, wie die des Kupferchlorids, verändert, so ist doch gerade dann um so merkwürdiger, daß diese entwässerten Haloidsalze nicht, wie alle festen Alkali- und Erdalkalisalze, mit Schwefelsäure unter Chlor-

---

[1]) *Ber.* **34** (1901), 1579.

[2]) *Compt. rend.* **135** (1902), 168, 242.

wasserstoffgasentwicklung reagieren. Verallgemeinert bedeutet dies: Gleichgewichte wie

$$\left[\underset{\text{fest}}{CuCl_2}\right] \rightleftarrows [CuCl_2, nH_2O] \rightleftarrows [Cu(OH_2)_m]Cl_2 \rightleftarrows [Cu(OH_2)]^{\cdot\cdot} + 2\,Cl'$$

werden durch überschüssige konzentrierte Schwefelsäure ganz nach links verschoben. Das Metallchlorid reagiert also infolge der nichtionogenen Bindung des Halogens nicht mit Schwefelsäure, sondern wird intakt ausgefällt; es ist deshalb ein Pseudosalz.

Infolge dieses Verhaltens sind die nachstehenden Salze auf Grund der von VIARD angestellten Versuche im festen Zustande Pseudosalze und im Sinne WERNER's, wie folgt, zu formulieren, wenn man hierbei die Assoziation zunächst nicht berücksichtigt:

$[CuCl_2]$	$[CoCl_2]$	$[SnCl_2]$	$[HgCl_2]$
$[CuBr_2]$	$[CoBr_2]$	$[SnBr_2]$	$[HgBr_2]$.

Analoge Reaktionen haben wir auch in alkoholischen und ätherischen Lösungen ausgeführt.

Versuche mit alkoholischer Schwefelsäure.

Untersucht wurden die in Alkohol löslichen Haloidsalze LiCl, BaJ_2, $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $CoCl_2$, $CoBr_2$, CoJ_2, $NiCl_2$, $CuCl_2$, $CuBr_2$, $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2, $CdCl_2$, CdJ_2, $SnCl_2$. Die konzentrierten Lösungen wurden mit einer etwa 8-normalen alkoholischen Schwefelsäure versetzt.

In gleicher Weise wie in wäßriger Lösung werden hierdurch aus alkoholischen Lösungen die Chloride und Bromide von Cadmium, Zinn^{II}, Quecksilber^{II} und Kupfer^{II} und ebenso CdJ_2 und HgJ_2 vollständig und ohne Zersetzung abgeschieden. Sie sind deshalb Pseudosalze.

Kobaltjodür dagegen ließ sich nicht dnrch alkoholische Schwefelsäure ausfällen, sondern verwandelt sich selbst bei -10^0 sofort in Kobaltsulfat, wobei die Schwefelsäure partiell bis zu Schwefelwasserstoff reduziert wird. Auch Kobalt^{II}-chlorid und Kobalt^{II}-bromid werden in den blauen alkoholischen Lösungen, in denen sie als Pseudosalz vorliegen, durch alkoholische Schwefelsäure augenblicklich zersetzt.

Ebenso reagieren alle übrigen obengenannten Salze in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Schwefelsäure unter Halogenwasserstoffentwicklung.

Versuche mit ätherischer Schwefelsäure.

Aluminium^{III}- und Eisen^{III}-chlorid entwickeln in konzentrierten Lösungen mit 7-normaler ätherischer Schwefelsäure sofort Chlorwasserstoff.

Kobaltjodür dagegen verhält sich anders. In der blauen ätherischen Lösung, die durch Auflösen von feuchtem Kobaltjodür in Äther hergestellt, mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und durch Schütteln mit einigen Kupferspänen von freiem Jod befreit worden war, wird auf Zusatz von 2-normaler ätherischer Schwefelsäure zunächst kein Jodwasserstoff gebildet; es entsteht nur ein blauer Niederschlag, der unter Abscheidung von Jod rasch erst grün und dann braun wird und deshalb nicht analysiert werden konnte. Da hiernach Kobaltjodür durch ätherische Schwefelsäure nicht so rasch wie durch alkoholische Schwefelsäure zersetzt wird, scheint die Reaktionsfähigkeit sowohl des Kobaltjodürs als auch der Schwefelsäure durch Äther stark geschwächt zu werden.

Analog wurde auch die Einwirkung ätherischer Schwefelsäure auf mehrere feste, in Äther schwer oder unlösliche Haloidsalze studiert. Die Versuche wurden mit 1,6-normaler und 7-normaler ätherischer Schwefelsäure mit den Jodiden ausgeführt, da entstandener Jodwasserstoff von ätherischer Schwefelsäure rasch zu Jod oxydiert wird, wie durch einen besonderen Versuch festgestellt wurde. Positive Reaktion wurde somit an der Gelbfärbung der Lösung oder bei schwerlöslichen Salzen an der Gelbfärbung der Kristalloberflächen erkannt. Unter diesen Bedingungen reagieren sofort

KJ, NaJ, BaJ_2 und ZnJ_2.

NiJ_2 wird von 1,6-normaler ätherischer Schwefelsäure kaum, von 7-normaler Säure etwas angegriffen.

Blei^{II}-jodid und Thallium^{I}-jodid reagieren mit 1,6-normaler Säure nicht, mit 7-normaler Säure kaum.

Cadmium^{II}-jodid, Zinn^{IV}-jodid, Quecksilber^{II}-jodid und Kupfer^{I}-jodid sind völlig indifferent gegen ätherische Schwefelsäure.

Auf Grund der Verschiedenheit des Verhaltens der Haloidsalze gegen Schwefelsäure unterscheiden wir danach stabile und instabile Pseudosalze.

Stabile Pseudosalze sind die Halogenide von Sn^{II}, Cd^{II}, Hg^{II} und Cu^{II}, ferner SnJ_4, SbJ_3, CuJ, PbJ_2, CuJ, TlJ, weil sie indifferent gegen Schwefelsäure sind.

Cobalt^{II}- und Nickel^{II}-halogenide sind wegen ihres verschiedenartigen Verhaltens gegen Schwefelsäure und deren Lösungen in Alkohol und Äther als Verbindungsglieder zwischen stabilen und den nun zu besprechenden instabilen Pseudosalzen anzusehen.

Instabile Pseudosalze sind dadurch gekennzeichnet, daß sie auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften als ψ-Salze aufgefaßt werden, aber im homogenen Zustande, sowie in Wasser, Alkohol und Äther mit Schwefelsäure wie die Alkalisalze reagieren. Die Kobaltsalze, die Übergangsglieder zwischen beiden Salzgruppen, liegen zwar in den blauen wäßrigen und nichtwäßrigen Lösungen als Pseudosalzsolvate vor, werden aber in wäßriger und alkoholischer Lösung durch Schwefelsäure zersetzt, während Kobaltjodür in Äther, das als einziges von ihnen darin etwas löslich ist, gegen Schwefelsäure relativ beständig ist. Zweifellos würden Kobaltchlorür und -bromür, falls sie in Äther löslich wären, in diesem Medium noch beständiger gegen Schwefelsäure sein als das Jodür, da, wie unten[1]) angegeben wird, Chloride und Bromide als Pseudosalze stabiler als Jodide sind.

Weil nun aber bereits die Halogenide des Aluminiums auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften, z. B. der tiefen Siedepunkte, als Pseudosalze aufgefaßt werden, wegen ihres leichten Übergangs in echte Salze jedoch als instabile Pseudosalze zu bezeichnen sind, so sind die den Aluminium- und Kobaltsalzen ähnlichen Haloidsalze, z. B. Zn- und Mn-Salze, als instabile Pseudosalze anzusehen. Entsprechend ihrer starken Tendenz, durch Nebenvalenzbetätigung Neutralteile anzulagern und in echte Komplexsalze überzugehen, sind aber gerade diese Salze im festen Zustande assoziiert, wobei die latent vorhandenen Nebenvalenzen abgesättigt werden. Inwieweit diese Assoziation sekundär zu einer echten Komplexsalzbildung führt, oder diese Assoziation nur eine „Vorstufe“ der Komplexbildung bleibt (Pseudokomplexsalz), entzieht sich vorläufig unserer Kenntnis.

Aluminiumchlorid, welches vor allem nach den Untersuchungen von W. Biltz[2]) im homogenen Zustande assoziiert ist, ist in Äther monomolar[3]) gelöst. Da aber die Tendenz zur Bildung eines echten Salzes gerade bei dieser Verbindung sehr groß ist, könnte es trotz kleiner Leitfähigkeit ein echtes Ätherat bilden. Doch kann darüber zurzeit näheres nicht gesagt werden.

Durch diese vorstehenden Entwicklungen soll überhaupt nur gezeigt werden, daß die Gruppe der instabilen ψ-Salze als solche existiert, aber einer exakten Untersuchung gegenwärtig nur sehr schwer zugänglich ist.

---

[1]) Seite 21.

[2]) W. Biltz, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **121** (1922), 257.

[3]) E. Beckmann, *Z. phys. Chem.* **46** (1903), 860.

Die Instabilität gewisser Pseudosalze ist außerdem von Bedeutung für den

Chemismus der Schwefelsäurereaktion.

Homogene Haloidsalze werden in Schwefelsäure bis zu einem gewissen Grade löslich sein und primär Solvate bilden, also die Schwefelsäure als Lösungsmittel ähnlich wie Wasser anlagern. Derartige Schwefelsäureverbindungen sind von EPHRAIM[1]) bei allen den Chloriden isoliert worden, die mit Schwefelsäure nicht oder sehr langsam reagieren, allerdings nur auf dem Umwege, daß an die entsprechenden Metallsulfate Chlorwasserstoff angelagert werden konnte. Für diese Additionsprodukte hat EPHRAIM folgende zwei Formeln vorgeschlagen:

$$\left[\mathrm{Me}\begin{matrix}\mathrm{SO_4}\\ \mathrm{Cl_2}\end{matrix}\right]\mathrm{H_2} \qquad \left[\mathrm{Me}_{(\mathrm{HCl})_2}^{\mathrm{SO_4}}\right] .$$

Uns scheint eine dritte Formel noch wahrscheinlicher zu sein und zwar die folgende:

$$\cdot\left[\mathrm{Me}\begin{matrix}\mathrm{Cl_2}\\ \mathrm{O_2S(OH)_2}\end{matrix}\right],$$

wonach die Chloratome strukturell an das Metall gebunden sind, einmal wegen der Indifferenz gegen Schwefelsäure und sodann auch, weil die Verbindung $[CuSO_4, 2HCl]$ gelbbraun, also ähnlich wie bei Kupfer^{II}-chlorid selbst ist.

Nach EPHRAIM sind die Sulfate derjenigen Metalle mit mehr als 10 Außenelektronen, also der Nebengruppen des periodischen Systems zu dieser Addition befähigt. So bilden die Sulfate von Cu, Ag, Cd, Hg, Sn, Pb, Sb, Bi mit Chlorwasserstoff ziemlich stabile, die von Zn und Tl instabile Additionsprodukte. Die Chloride der übrigen Metalle, welche mit Schwefelsäure Chlorwasserstoff liefern, und deren Sulfate keinen Chlorwasserstoff addieren, werden vielleicht mit Schwefelsäure primär Solvate von anderer Konstitution bilden, und zwar echte Komplexsalze von der Formel

$$[\mathrm{Me(O_2S(OH)_2)}]\mathrm{Cl_2} \quad \text{oder} \quad [\mathrm{Me(ClH)_2}]\mathrm{SO_4},$$

welche äußerst leicht in Sulfate und Chlorwasserstoff zerfallen. Und da derartige instabile Komplexe auch aus instabilen Pseudosalzen entstehen könnten, darf eine positiv verlaufende Schwefelsäurereaktion nicht ohne weiteres als Kriterium für echte Salze angesehen werden; denn Umsetzung zwischen Halogeniden und Schwefelsäure wird immer eintreten, wenn ein echtes Schwefelsäuresolvat des Salzes vorliegt. Dem entspricht auch das Verhalten der Kobalthalogenide gegen Schwefel-

---

[1]) F. EPHRAIM, *Ber.* **58** (1925), 2262; **59** (1926), 790.

säure. Da Kobaltchloride in ihren blauen alkoholischen Lösungen durch Schwefelsäure sofort zersetzt werden, verhält sich Schwefelsäure wie ein gewöhnliches Lösungsmittel, indem es diese ψ-Salze durch Anlagerung zuerst in echte Salze umwandelt; und zwar werden ψ-Salze durch conc. Schwefelsäure, sowie durch wasserhaltige oder alkoholische Schwefelsäure leicht, aber durch ätherische Schwefelsäure bedeutend schwerer in echte Salze umgewandelt, welche sodann unter Bildung von Halogenwasserstoff zersetzt werden.

Faßt man das bisherige zusammen, so ergibt sich für die Konstitution der Metallhalogenide folgendes: Auf Grund der Lage der Schmelz- und Siedepunkte, unter Berücksichtigung der durch vorhandene Assoziation hervorgerufenen Veränderungen und auf Grund der Einwirkung von Schwefelsäure, im homogenen und gelösten Zustande sind

1. die Alkali- und wahrscheinlich die Erdalkalihaloide heteropolare echte Salze,

2. die Halogenide der Metalle der Nebengruppen des periodischen Systems im allgemeinen stabile ψ-Salze und

3) die Halogenide der übrigen Metalle, also z. B. Kobalt- und Aluminiumsalze zum Teil stabile und zum Teil instabile ψ-Salze.

Dieser Befund[1]) stimmt mit den Ansichten von MADELUNG[2]) überein, gemäß seines hier zitierten Satzes: „Als echte Salze wird man alle Salze der Alkalien und Erdalkalien auffassen können; die der drei- und vierwertigen Metalle aber, wie auch solche mehrerer zweiwertiger Metalle besser nur dann, wenn diese Zentralatom eines salzbildenden Komplexes sind, wie die Metalle Eisen, Chrom und Zinn $[Fe(OH_2)_6]'''$, $[Fe(CN)_6]''$, $[Cr(NH_3)_6]'''$, $[SnCl_6]''$.

Verbindungen, wie $AlCl_3$, $FeCl_3$, $CrCl_3$, $SnCl_4$, die sich in den molekulardispersen Zustand ohne gleichzeitige elektrolytische Dissoziation überführen lassen, sind dagegen Pseudosalze, aus denen echte Salze nur insofern entstehen, als sie sich zu Komplexen ergänzen."

Zusammenhang zwischen Konstitution und Wertigkeit bei Haloidsalzen.

Im Anschluß hieran sei noch ein weiteres Charakteristikum für Pseudosalze angeführt. Es soll gezeigt werden, daß alle Salze eines Metalls von wechselnder Wertigkeit Pseudosalze sind, daß also nur

[1]) Dissertation CARLSOHN, Leipzig 1924.

[2]) *Ann.* 52 (1922), 427.

Metalle konstanter Wertigkeit echte Haloidsalze bilden können. Bereits ABEGG[1]) schrieb vor 20 Jahren: „Zu den Charakteristika homöopolarer Verbindungen scheint es im Gegensatz zu den heteropolaren zu gehören, daß sich ihre Atome nicht nur in einem, sondern in sehr mannigfachen Verhältnissen verbinden, in denen die gewöhnlichen angenommenen Wertigkeiten sich kaum mehr ausprägen.“ In erster Linie waren mit diesen Verbindungen die Metallegierungen gemeint. Für eine Anzahl derselben konnte der eine von uns[2]) kürzlich diesen Befund bestätigen. Daß dies in ähnlicher Weise für die Metallhalogenide gilt, wird durch folgende Überlegung wahrscheinlich gemacht. Die Bildung eines Salzes hängt bekanntlich in erster Linie von zwei Energiebeträgen ab:

1. Von der eingangs erwähnten Ionisierungsarbeit, d. h. von der Arbeit, die zu leisten ist, um ein Elektron aus dem Verbande des Atoms zu entfernen. Die Abgabe des Elektrons ist ein endothermer Vorgang und erfolgt, wenn Me ein Metall, X ein Halogen und [J] die Ionisierungsarbeit bedeuten, nach der Gleichung:

$$Me + [J] \longrightarrow Me^{\cdot} + \ominus .$$

2) Von der Elektronenaffinität [*E*], d. h. von der Affinität des Halogens zum Elektron. Die Aufnahme des Elektrons erfolgt unter Energieabgabe nach der Gleichung:

$$X + \ominus \longrightarrow X' + [E] .$$

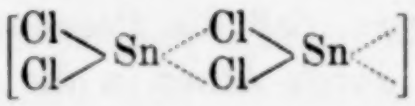
Da nun in der Verbindung des höherwertigen Metalls diesem mehr Halogenatome gegenüberstehen als in der des niedrigerwertigen, so wird das Metall in der höherwertigen Metallhaloidverbindung das erste Elektron leichter abgeben als in der niedrigerwertigen. Weil aber tatsächlich bei allen Metallhalogeniden mit einem verschiedenwertigen Metall die höherwertigen Metallsalze einen tieferen Schmelzpunkt haben als die niedrigerwertigen, und W. BILTZ[3]) nachgewiesen hat, daß die höherschmelzenden, aber niedrigerwertigen Metallchloride eines verschiedenwertigen Metalls auch den elektrischen Strom besser leiten, folgt scheinbar das Umgekehrte: Die höherwertigen Metallsalze zeigen weniger die Eigenschaften echter Salze als die niedrigerwertigen.

Diesen scheinbaren Widerspruch erklären wir so, daß die Halogensalze eines Metalls mit verschiedener Wertigkeit im

---

[1]) *Z. anorg. Chem.* **50** (1906), 311.
[2]) CARLSOHN, *Ber.* **59** (1926) 1916.
[3]) *Z. phys. Chem.* **100** (1922), 53.

wasserfreien, monomolaren Zustand sämtlich Pseudosalze sind. Die höhere Leitfähigkeit der niedrigerwertigen Verbindungen rührt davon her, daß letztere sich im allgemeinen leichter zu komplexen Salzen assoziieren als die höherwertigen. Dadurch werden aber neue Moleküle mit anderen Eigenschaften gebildet, die nicht mehr direkt mit den zugehörigen monomolaren Metallhaloiden verglichen werden können. Der Vergleich von $SnCl_2$ mit $SnCl_4$ möge als Beispiel genügen. Beide Verbindungen sind auf Grund ihrer chemischen Eigenschaften Pseudosalze. $SnCl_2$ ist stark assoziiert, $SnCl_4$ aber nicht merklich. Das homogene Zinnchlorür $(SnCl_2)_n$ wird der Formel:



entsprechen, aus der die Tendenz und Vorstufe zur Autokomplexbildung erkannt werden kann. Und schon das dimolare Salz kann wegen der stärker[1]) negativen Natur des Komplexes $\left[\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}Sn\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right]''$ leichter als das monomolare Salz ein echtes Salz bilden, z. B. durch Wasser von der Formel:

$$\left[\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}Sn\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right]\left[Sn(OH_2)_n\right].$$

Bestimmung der Umwandlungstendenz von Pseudosalzen in echte Salze.

Die Stabilität eines Pseudosalzes kann durch den Widerstand des Moleküls gemessen werden, den es der Umwandlung in ein echtes Salz entgegensetzt, besonders gegenüber Lösungsmitteln, die eine mehr oder weniger starke Tendenz haben, die nichtionogene Bindung in eine ionogene umzuwandeln. Wie der eine[2]) von uns bereits mehrfach nachgewiesen hat, hängt dieser indirekte Einfluß des Lösungsmittels auf die Bindung zwischen Metall und Halogen nicht rein physikalisch von der Dielektrizitätskonstante, sondern von dessen chemischen Eigenschaften ab. Ferner ist zwar die Umwandlungstendenz (Pseudosalz ⇌ echtes Salz) eines Lösungsmittels konstant, aber dessen Wirkung auf verschiedene Pseudosalze je nach deren Natur verschieden. Daher sind bei Verbindungen von Salzen mit einem Lösungsmittel, d. h. bei Solvaten, je nach der Natur der beiden Komponenten Konstitutionsverschiedenheiten zu erwarten und auch tatsächlich gefunden worden. So sind

[1]) Abegg u. Bodländer, *Z. anorg. Chem.* **20** (1899), 471.

[2]) A. Hantzsch, *Z. Elektrochem.* **30** (1924), 202.

die aus wäßrigen Lösungen von Cadmiumchlorid und Kupferchlorid auf Zusatz von konz. Schwefelsäure zuerst ausfallenden Hydrate „Pseudosalzsolvate“ und dem Monohydrat der Essigsäure vergleichbar:

$$\left[Cl_2Cd \cdots OH_2\right]^{1)} \left[Cl_2Cu \begin{matrix} \cdots OH_2 \\ \cdots OH_2 \end{matrix}\right]^{2)} \left[CH_3 \cdot C \begin{matrix} O \\ OH \end{matrix} \cdots OH_2\right] .$$

In den meisten Fällen wandelt aber das Wasser die instabilen Salze in echte Salze um, wobei als Zwischenprodukte wieder Pseudosalzsolvate auftreten können, z. B.:

$$[CoCl_2] \longrightarrow [(H_2O)_2CoCl_2] \longrightarrow [Co(OH_2)_6]Cl_2 .$$

Analog könnte man folgern, daß die Pseudosalze Aluminiumchlorid und Eisenchlorid bereits durch Äther in die entsprechenden echten Salze umgewandelt werden,

$$\left[Al\left(O \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right)_n\right]Cl_3 \quad \text{bzw.} \quad \left[Fe\left(O \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right)_n\right]Cl_3 ,$$

da sie mit Schwefelsäure in ätherischer Lösung reagieren, während Quecksilberjodid und Kobaltjodür in diesem Solvens als monomolare Pseudosalzsolvate vorliegen, die wie folgt formuliert werden können:

$$\left[\begin{matrix} J \\ J \end{matrix} > Hg \cdots O \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right] \quad \left[\begin{matrix} J \\ J \end{matrix} > Co \cdots O \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right] .$$

Ähnliche Verhältnisse liegen bei den Halogenwasserstoffen selbst vor[3]; denn während in ätherischer Lösung HCl fast nur als Ätherat $[Cl{-}H \cdots O(C_2H_5)_2]$ gelöst ist, wird schon HBr bei genügender Verdünnung fast total in das Oxoniumsalz verwandelt $Br[H \cdots O(C_2H_5)_2]$.

a) Abhängigkeit der Umwandlung Pseudosalz ⇌ echtes Salz von der Natur des Lösungsmittels.

Wenn auch die Umwandlungstendenz noch nicht in absoluten Werten angegeben werden kann, so ist es doch wenigstens möglich, die Lösungsmittel untereinander hinsichtlich der Wirkung auf ein bestimmtes, hierfür geeignetes Pseudosalz zu vergleichen und nach ihrem Verhalten in einer entsprechenden Reihe zu ordnen.

Ausgehend davon, daß Konstitutionsänderungen mit optischen Änderungen verbunden sind[4]), wurden als geeignete Haloidsalze

---

[1]) Viard, *C. r.* **135** (1902), 168.
[2]) Viard, *C. r.* **135** (1902), 243.
[3]) A. Hantzsch, *Z. Elektrochem.* **29** (1923), 232.
[4]) *Ber.* **41** (1908), 1224.

die des zweiwertigen Kobalts gewählt, deren Farbenwechsel (rot ⟶ blau) in der vorangehenden Arbeit im Sinne der WERNER'schen Theorie aufgeklärt worden ist. Nach den obigen Entwicklungen sind die wasserfreien Kobaltsalze assoziierte Pseudosalze, die mehr oder weniger leicht durch Einwirkung von Wasser, sowie andern Lösungsmitteln erst in Solvate bzw. Additionsprodukte vom Typus $[CoX_2A_2]$ (wobei A = Addend) und schließlich in echte Komplexsalze von der Formel $[CoA_6]X_2$ übergeführt werden.

So wird Kobaltchlorid und -bromid durch Wasser, Methylalkohol und Pyridin mit roter Farbe zu echten Komplexsalzen vom Typus $[CoA_6]X_2$ gelöst, dagegen von den meisten übrigen Lösungsmitteln, wie Äthylalkohol, Acetonitril und Aceton mit blauer Farbe, aber nur zu Verbindungen der Pseudosalze vom Typus $[CoA_2X_2]$. — Die Umwandlungstendenz der Pseudosalze in echte Salze oder umgekehrt die Stabilität der echten Kobaltsalze ist aber auch in Lösungen sowohl vom Lösungsmittel als auch vom Salz selbst weitgehend abhängig.

Gibt man z. B. zu einer rosafarbigen Lösung von Kobaltchlorür in Methylalkohol allmählich Aceton, dann wird sie bei einem bestimmten Zusatz blau. Das Prinzip der Untersuchung ist danach einfach, die Menge des Lösungsmittels festzustellen, die man zu einer roten Kobaltsalzlösung bekannter Konzentration bis zum Farbumschlag in Blau zufügen muß. Hierbei wurde folgendermaßen verfahren: Eine blaue äthylalkoholische Lösung von Kobaltchlorür wurde tropfenweise mit Wasser bis zum Farbumschlag in Rot versetzt und hierauf die Konzentration dieser Lösung durch Titration des Halogens zu 0,288-n. festgestellt. Je 3 cm³ dieser Lösung wurden aus einer Bürette tropfenweise mit dem zu untersuchenden Lösungsmittel bis zum Farbumschlag in Blau versetzt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle 3 angegeben, in welcher L die zugesetzte Menge

Tabelle 3.

Lösungsmittel L	L in cm³	Dichte bei 18° d	Mol.-Gew.	$\frac{L \cdot d}{M}$	D.K.
Aceton	1,6	0,792	58	0,021	21,8
Äther	3,5	0,714	74	0,034	4,4
Acetonitril	3,7	0,783	41	0,07	39,0
Essigester	6,4	0,901	88	0,071	6,1
Eisessig	4,6	1,049	60	0,081	9,7
Äthylalkohol	12,2	0,789	46	0,21	26,5
i-Amylalkohol	24,1	0,815	88	0,221	16,7

Lösungsmittel in Kubikzentimetern von der Dichte d und dem Mol-Gewicht M, bei 18° bedeutet. $\frac{L \cdot d}{M}$ ist die relative Mol-Zahl des Lösungsmittels, die zum Farbumschlag in Blau notwendig ist.

Zum Vergleich sind in der letzten Spalte die Dielektrizitätskonstanten der reinen Lösungsmittel angegeben. Hieraus ist ohne weiteres ersichtlich und damit zugleich erneut bewiesen, daß das Gleichgewicht

Pseudosalz ⇌ echtes Salz

nicht von der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels abhängt. Besonders ist hervorzuheben, daß nach diesen Versuchen Aceton[1]) mit der Dielektrizitätskonstante von etwa 22 bedeutend stärker das Gleichgewicht auf die Seite des Pseudosalzes verschiebt als Äther mit der Dielektrizitätskonstante von 4,4; denn es werden rund 1,5 mal soviel Moleküle Äther als Moleküle Aceton benötigt, um den Farbumschlag hervorzubringen. Ebenso bemerkenswert ist ferner, daß man nahezu die gleiche Anzahl Moleküle Äthylalkohol und i-Amylalkohol einerseits und die gleiche Zahl Moleküle von Acetonitril, Essigester, Eisessig anderseits bis zum Farbumschlag in Blau zufügen muß. Die Lösungen der echten Kobaltkomplexsalze werden also in der Reihe der untersuchten Lösungsmittel am stärksten durch Aceton in Pseudosalze zurückverwandelt. Aceton eignet sich somit am besten zum Nachweis von Pseudosalzen, wie auch aus folgendem hervorgeht:

Wie zu erwarten, werden auch Pseudosalze durch Aceton weniger leicht in echte Salze umgewandelt als durch Äther oder andere Lösungsmittel. Nur aus diesem Grunde werden daher viele Pseudosalze in Aceton trotz dessen großer Dielektrizitätskonstante nur schlechte Leiter des elektrischen Stromes sein. Die relativ geringe Leitfähigkeit der Acetonlösungen von Trichloressigsäure[2]), Trimethylzinnjodid[3]) und Lithiumchlorid[4]) weisen also darauf hin, daß diese drei Verbindungen Pseudoelektrolyte sind, daß also auch Lithiumchlorid ein Pseudosalz ist. Dementsprechend löst sich Methylpyridoniumjodid, in trockenem Aceton gelb als Pseudosalz $C_5H_5N\!<\!\overset{J}{\underset{CH_3}{}}$ und Nitroform farblos als Pseudosäure $[HC(NO_2)_3]$.

---

[1]) Siehe die kurze Mitteilung hierüber in: *Z. Elektrochem.* **30** (1924), 202.

[2]) Carrara, *Gazz. Chim.* [1] **27** (1897), 207.

[3]) Ch. A. Kraus, *Journ. Amer. chem. Soc.* **45** (1923), 2627.

[4]) Shaw, *Journ. phys. Chem.* **17** (1913), 162; P. Walden, H. Ulich und G. Busch, *Z. phys. Chem.* **123** (1926), 429.

Aus diesem Verhalten der den verschiedensten Klassen zugehörigen Verbindungen geht also hervor, daß eine Anordnung der Lösungsmittel nach der Größe der Umwandlungstendenz allgemein möglich ist. Mit Hilfe des sowohl mit Wasser als auch mit den anderen Lösungsmitteln mischbaren Acetons, ließ sich auch der Einfluß der Natur des Halogens und der Salzkonzentration auf die Lage des Gleichgewichts bestimmen.

b) Abhängigkeit der Umwandlung Pseudosalz ⇌ echtes Salz von der Natur des Halogens.

Hierbei ergab sich, wie aus der folgenden Tabelle 4 hervorgeht, das überraschende Resultat, daß das echte Aquokomplexsalz des Kobaltbromürs in Wasser fast die doppelte Menge Aceton zur Umwandlung benötigt, also zweimal so stabil ist, als das des Kobaltchlorürs in gleichkonz. Lösungen. Je 5 cm³ einer wäßrigen Lösung von Kobaltchlorür bzw. Kobaltbromür wurden bei 18° mit Aceton bis zum Farbumschlag in Blau versetzt.

Tabelle 4.

Salz	Normalität in H_2O-Lösung	Aceton			$\frac{L \cdot d}{M}$
		cm³	d	Mol-Gew.	
$CoCl_2$	0,08	39,7	0,79	58	0,54
$CoBr_2$	0,08	79,8	0,79	58	1,08

Ähnliche Versuche konnten mit Kobaltjodür wegen der Zersetzlichkeit der Lösungen bei Zusatz von Aceton leider nicht ausgeführt werden. Doch wurde qualitativ festgestellt, daß die rote Lösung des echten Salzes erst durch bedeutend mehr Aceton in die blaue des Pseudosalzes übergeht, als die des Bromürs. Die Stabilität der echten Aquosalze

$$[Co(OH_2)_6]Cl_2 \qquad [Co(OH_2)_6]Br_2 \qquad [Co(OH_2)_6]J_2$$

nimmt also vom Chlorid bis zum Jodid zu, oder umgekehrt, die Stabilität der Pseudosalze

$$[CoCl_2] \qquad [CoBr_2] \qquad CoJ_2]$$

nimmt vom Chlorid zum Jodid ab.

Dieser letztere Befund gilt allgemein und stimmt mit dem bereits erwähnten Verhalten der Halogenwasserstoffe in Äther gegen

Diazoessigester überein. Das scheinbar entgegengesetzte Verhalten einiger Pseudosalze, z. B. des Cadmiums, wird durch Komplexbildung vorgetäuscht, da diese vom Chlorid zum Jodid zunimmt und wohl dadurch das Verhalten der Salze umkehren kann.

c) Abhängigkeit der Umwandlung Pseudosalz ⇌ echtes Salz von der Konzentration des Salzes.

Für ein und dieselbe Salzlösung ist naturgemäß die Zahl der zur Umwandlung notwendigen Moleküle des Lösungsmittels um so geringer, je konzentrierter sie ist. Eine rein proportionale Beziehung besteht indessen nicht. Die Resultate unserer Untersuchung sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengestellt, zu welchen noch folgendes zu bemerken ist. Die Konzentration variierte beim Chlorür zwischen 0,04 und 1,28 normal und beim Bromür zwischen 0,04 und 2,49 normal. In den beiden folgenden Tabellen bedeuten n die Normalitäten, C_1, C_2, C_3 bzw. B_1, B_2, B_3 die Anzahl cm³ Aceton, die bei 18° zu 1, 2, 3 cm³ wäßriger Lösung des Salzes bis zum Farbumschlag zugegeben werden mußten.

Tabelle 5.

$CoCl_2$. Umschlagpunkt (rot ⟶ blau) bei 18°.

n	log n	C_1	C_2	C_3
1,28	0,10721	4,55	8,85	14,0
0,38	0,57978—1	6,2	12,1	19,4
0,215	0,34242—1	7,0	13,2	21,7
0,128	0,10721—1	7,4	14,5	21,5
0,08	0,90309—2	7,9	—	—
0,06	0,77815—2	8,7	17,1	24,7
0,04	0,60206—2	9,9	18,6	27,5

Tabelle 6.

$CoBr_2$. Umschlagpunkt (rot ⟶ blau) bei 18°.

n	log n	B_1	B_2	B_3
2,485	0,39533	8,5	18,0	27,0
0,903	0,95569—1	11,2	—	—
0,360	0,55630—1	13,3	28,1	44,1
0,181	0,25768—1	14,5	—	—
0,119	0,07555—1	16,3	—	—
0,08	0,90309—2	15,8	—	—
0,044	0,64345—2	20,9	—	—

Aus der graphischen Darstellung dieser Resultate (Figur 1 und 2) ist zu ersehen, daß alle zu einer Salzlösung gehörigen Punkte je auf einer Geraden liegen und daß die Umwandlung

in das Pseudosalz eine logarithmische Funktion der Konzentration ist. Es gilt die allgemeine Gleichung der Geraden

$$y = a + b \cdot x,$$

Umschlagpunkte (rot → blau) von $CoCl_2$ in Wasser durch Aceton

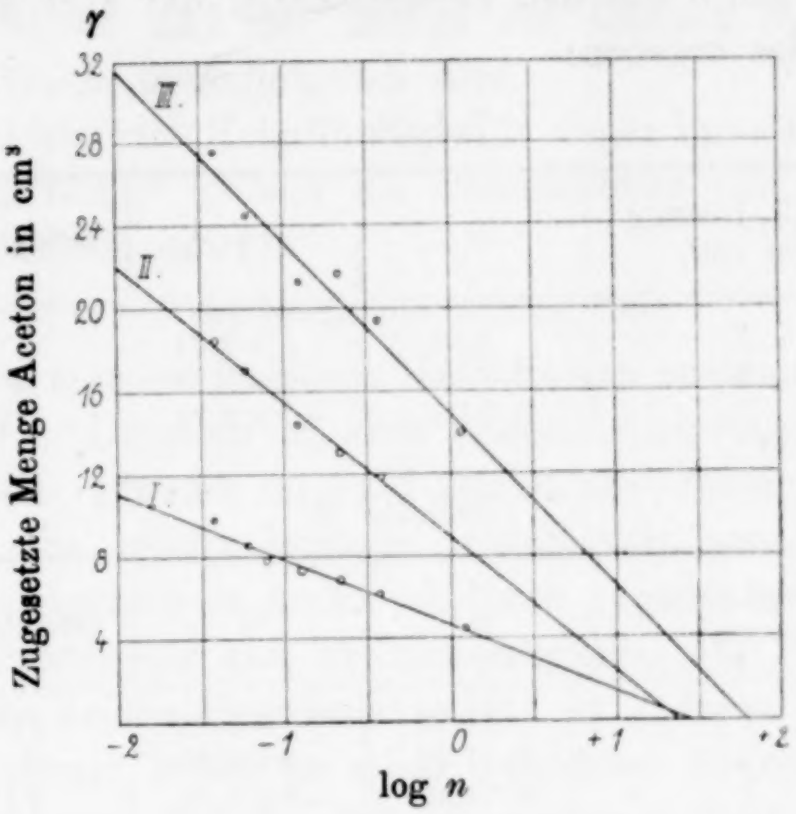


Fig. 1.

Umschlagpunkte (rot → blau) von $CoBr_2$ in Wasser durch Aceton

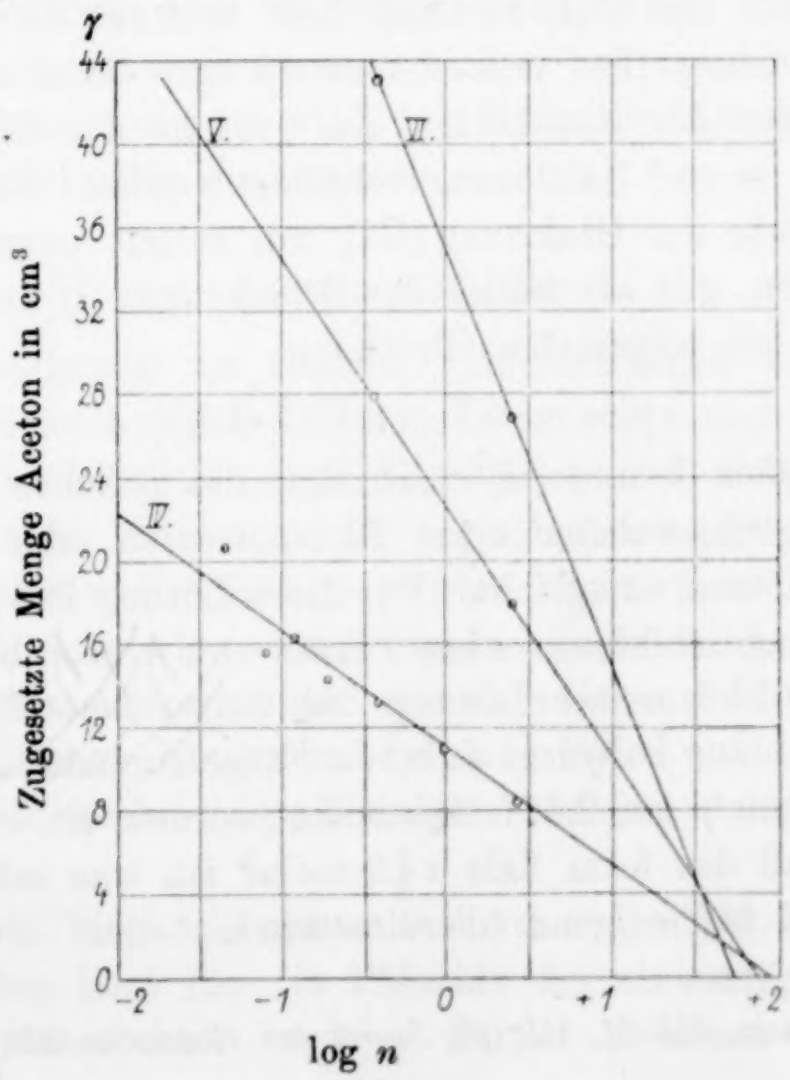


Fig. 2.

in der y die zugesetzte Menge des umwandelnden Lösungsmittels in Kubikzentimetern und x die Konzentration des Salzes, a und b Konstanten sind, die von der Natur und der Menge der in Kubikzentimeter vorgelegten Salzlösung abhängen. Die Bestimmung der Konstanten a und b aus den Versuchsdaten hat nach den Tabellen 7 und 8 folgendes ergeben:

Tabelle 7.

$CoCl_2$-Lösung in cm³	a	b	Gleichung
1	4,82	−3,21	I
2	2·4,62	−2×3,23	II
3	3·5,08	−3×2,78	III

Tabelle 8.

$CoBr_2$-Lösung in cm³	a	b	Gleichung
1	11,13	−5,72	IV
2	2·11,23	−2×6,03	V
3	3·11,69	−3×6,80	VI

Man sieht, daß die Konstanten a und b der Gleichungen für die Geraden (II) und (III) zweimal bzw. dreimal so groß sind als die der Gleichung (I), weil 2 bzw. 3 cm³ Salzlösung vorgelegt waren, daß also die Konstanten das m-fache der Gleichung (I) erreichen, wenn m cm³ Salzlösung vorgelegt werden. Da die C-Werte, also die y-Werte der Gleichung (III), nur relativ ungenau bestimmt werden konnten, gilt als Mittel der Gleichungen (I) und (II) für das Kobaltchlorür als allgemeine Gleichung

$$y = m \cdot 4{,}7 - m \cdot 3{,}2 \cdot \log n .$$

Die Geraden (I) und (II) schneiden die x-Achse im Mittel im Punkte $x = 1{,}465$, welcher einer 29,2-normalen oder 14,6-molaren Kobaltchlorürlösung entspricht. Für diese Lösung hat y den Wert 0, d. h. die Lösung ist bereits ohne Zusatz von Aceton blau. Da aber bei 18° keine 14,8-molare Lösung des Salzes herstellbar ist, kann nur das feste blaue Dihydrat selbst in Frage kommen, dessen Dichte von G. J. Clark[1]) zu 2,477 bestimmt worden ist. Außer dieser ergibt sich, daß das feste Salz 14,9-molar ist, was mit dem obigen Wert von 14,6 befriedigend übereinstimmt.

[1]) G. J. Clark, *Zbl.* 21, III, 18, *Journ. Am. Chem. Soc.* 42 (1920), 2483—98.

Für das Kobaltbromür gilt als Mittel der Gleichungen (IV) bis (VI) die allgemeine Gleichung

$$y = m \cdot 11{,}4 - m \cdot 6{,}2 \cdot \log n,$$

durch welche die Abhängigkeit der Umwandlung von der Konzentration des Salzes und der Menge des Acetons ebenfalls in befriedigender Weise wiedergegeben wird.

Während hiernach Kobalthalogenide wegen ihres Farbenwechsels im Sichtbaren relativ einfach die Untersuchung der Umwandlungsvorgänge im Gleichgewichte

Pseudosalz ⇌ echtes Salz

gestatten, wird man bei farblosen Haloidsalzen noch andere Methoden suchen müssen. Dennoch sei aber nochmals hervorgehoben, daß es bereits möglich gewesen ist, auf Grund der Versuche an farbigen Kobaltsalzen die relativ geringe Leitfähigkeit von LiCl und auch von Trichloressigsäure in Aceton dadurch zu erklären, daß Lithiumchlorid ein Pseudosalz und Trichloressigsäure eine Pseudosäure ist, und daß diese beiden Pseudoelektrolyte in anderen Lösungsmitteln wie Wasser derart leicht in echte Aquosalze übergehen, daß der Konstitutionsbeweis für die betr. wasserfreien Verbindungen nicht geführt werden kann. Aceton hat aber trotz seiner beträchtlichen dissoziierenden Kraft eine so geringe Tendenz zur Umwandlung von ψ-Elektrolyten in echte Elektrolyte, daß es bei manchen an sich sehr instabilen ψ-Salzen gelingen wird, mit Hilfe ihrer Lösungen in Aceton die wahre Konstitution zu ermitteln.

Zusammenfassung.

1. In Anlehnung an frühere Untersuchungen an Säuren und Salzen gibt es auch bei den Halogeniden echte und ψ-Salze.

2. Die Konstitution eines Metallsalzes ist abhängig von der Stellung des betr. Metalls in der sog. „Ionisierungsspannungsreihe".

3. „Stabile" ψ-Haloidsalze werden chemisch an der Indifferenz gegen Schwefelsäure erkannt und von den „instabilen" ψ-Salzen unterschieden, welche sich chemisch wie echte Salze verhalten, aber nach ihren physikalischen Eigenschaften als ψ-Salze aufzufassen sind.

4. Metalle wechselnder Wertigkeit bilden wahrscheinlich nur ψ-Haloidsalze.

5. In den eingangs dieser Arbeit aufgestellten Ionisierungsspannungsreihen liegt für die Chloride der einwertigen Metalle die Grenze zwischen echten und ψ-Salzen zwischen Natrium- und

Lithiumchlorid. Die Grenze dürfte aber bei Bromiden und vor allem bei Jodiden weiter gegen die edleren Metalle hin verschoben sein, weil Jodwasserstoff eine größere Tendenz zur Salzbildung hat als Chlorwasserstoff. Die Grenze könnte bei den Jodiden hinter dem Lithium liegen.

Für die Halogenide der zweiwertigen Metalle liegt die Grenze zwischen echten und ψ-Salzen sicher vor dem Mangan, wahrscheinlich aber zwischen Calcium und Magnesium, wobei jedoch auch über die Erdalkalimetalle selbst nichts Genaues gesagt werden kann, da sie in ihren Halogensalzen anscheinend ein- und zweiwertig auftreten und daher nach unseren Entwicklungen ebenfalls ψ-Salze sein würden.

Das positivste der dreiwertigen Metalle, das Aluminium, und damit auch alle anderen drei- und höherwertigen Metalle bilden ausschließlich ψ-Salze.

Sicher sind hiernach nur die Haloidsalze von Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium als echte Salze erwiesen.

6. Am Beispiele der Kobalthaloide wird die Umwandlung von ψ-Salzen in echte Salze studiert. Die Umwandlung ist abhängig:

a) vom Lösungsmittel, jedoch nicht von dessen Dielektrizitätskonstante;

b) von der Natur des Halogens;

c) von der Konzentration des Salzes.

7. Die Lösungsmittel lassen sich entsprechend ihrer Umwandlungstendenz in einer Reihe anordnen. Aceton besitzt von allen untersuchten Lösungsmitteln die geringste Tendenz, ψ-Salze in echte umzuwandeln.

Leipzig, *Chemisches Laboratorium der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 18. November 1926.

Kolloidsynthesen mit Hilfe von Zinn(II)-chlorid.

Von A. Gutbier† und Berta Ottenstein.[1])

I. Mitteilung: Über Palladium–Zinn(IV)-oxyd–Purpur.

Aus den vor mehr als hundert Jahren veröffentlichten Arbeiten von Wollaston und von Fischer (vgl. Gmelin-Kraut's Handbuch) ist das zu entnehmen, was man heute noch in Lehrbüchern der analytischen Chemie über die zwischen Zinn(II)-chlorid und Palladium(II)-salz-lösungen sich abspielende Reaktion liest, nämlich, daß in Gegenwart von Salzsäure die Gemische zuerst rot, dann braun und endlich grün werden und sich beim Verdünnen mit Wasser bräunlichrot färben, während bei Abwesenheit von Salzsäure teilweise „schwarzes Metall" ausfällt und die überstehende Flüssigkeit grün bleibt. A. Ditte[2]) hat allerdings schon im Jahre 1882 nachgewiesen, daß der Niederschlag keineswegs reines Palladium darstellt, sondern neben Wasser auch eine Zinn-Sauerstoff-verbindung enthält; er hat angenommen, daß das Produkt ein kompliziert zusammengesetztes „Metastannat" des Palladiums darstelle.

Nach den Untersuchungen über „rotes Platin", die man Lothar Wöhler[3]) verdankt, konnte es nicht mehr zweifelhaft sein, daß Zinn(II)-chlorid auch aus Palladium(II)-salzlösungen nicht etwa ein „Metastannat", sondern ein Analogon des Cassius'schen Goldpurpurs (vgl. R. Zsigmondy[4]) liefert. In der Tat hat die vorliegende Arbeit, die wir schon im Stuttgarter Laboratorium im Sommersemester 1914 begonnen hatten[5]), aus äußeren Gründen abbrechen mußten und erst in den letzten Jahren mit K. Scheurlen und E. Kessler zu Ende führen konnten, diese Vermutung vollauf bestätigt.

---

[1]) Diese Arbeit lag beim Tode von A. Gutbier nahezu druckfertig vor.
[2]) *Compt. rend.* **94** (1882), 1114; *Ann. Chim. Phys.* (5) **27** (1882), 171.
[3]) *Koll.-Ztschr.* **7** (1910), 243.
[4]) *Lieb. Ann.* **301** (1898), 361.
[5]) *Z. anal. Chem.* **54** (1915), 205, 208.

I. Zur Nomenklatur der Purpure.

Wir haben unsere Präparate in der Überschrift als „Palladium-Zinn(IV)-oxydhydrat-Purpur" bezeichnet und müssen das mit wenigen Worten begründen. In Anlehnung an den Namen Cassius'scher Goldpurpur hat sich für die mit Hilfe von Zinn(II)-chlorid hergestellten und demgemäß Zinn(IV)-oxydhydrat als schützende Komponente enthaltenden kolloiden Systeme die allgemeine Bezeichnung „Purpur" so eingebürgert[1]), daß sie sich kaum wieder aufgeben lassen wird. Aber aus der folgenden Abhandlung wird zu entnehmen sein, daß Präparate von durchaus gleichem charakteristischen Verhalten auch mit anderen leicht hydrolysierbaren Metallchloriden, u. a. mit Titan(III)-chlorid[2]), entstehen und daß diese Systeme dann als zweite Komponente Titan(IV)-oxydhydrat enthalten. Auch sie sind ihren ganzen Eigenschaften nach „Purpure", und so macht sich, wenn man überhaupt an dieser Bezeichnung festhalten will, eine Unterscheidung nötig. Wir schlagen deshalb im Einverständnis mit Herrn Prof. Dr. A. Stock und im Hinblick auf die Arbeiten der deutschen Nomenklaturkommission für organische Chemie[3]) für die mit Hilfe von Zinn(II)-chlorid hergestellten und durch Zinn(IV)-oxydhydrat geschützten Präparate den „rationellen" Namen „. . .-Zinn(IV)-oxydhydratpurpur" und für die entsprechenden, durch Reduktion mit Titan(III)-chlorid bereiteten und Titan(IV)-oxydhydrat als schützende Komponente enthaltenden Produkte den „rationellen" Namen „. . .-Titan(IV)-oxydhydratpurpur" vor. Diese Bezeichnungen sind in sprachlicher Beziehung nicht ganz bequem. Es wird sich deshalb empfohlen „Gebrauchsnamen" zu benutzen und von „. . .-Zinnpurpur" oder „. . .-Titanpurpur" zu sprechen und auch im Schriftsatz solche Abkürzungen zu gebrauchen.

Hierbei ist gleichzeitig noch auf eine wichtige, in der Kolloidchemie auffallenderweise viel zu wenig beachtete Tatsache aufmerksam zu machen. Die Bezeichnung „Zinn(IV)-oxydhydrat" und ebenso

---

[1]) Vgl. z. B. A. Lottermoser's Zusammenstellung über „Das Arbeiten mit Schutzkolloiden" in E. Abderhalden's Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. III, Teil 2, S. 290.

[2]) Die mit Titan(III)-chlorid als Reduktionsmittel herstellbaren Systeme wurden in unserem Laboratorium eingehend untersucht und es wird demnächst darüber berichtet werden.

[3]) Vgl. den vorläufigen Bericht von R. J. Meyer und A. Rosenheim, *Z. angew. Chem.* **38** (1925), 713.

„Titan(IV)-oxydhydrat" ist vom chemischen Standpunkt aus nicht einwandfrei, denn die Hydrolysenprodukte, die als schützendes Agens für die kolloiden Metalle, oder, sagen wir auch, als zweite Bestandteile der „Kolloidverbindungen" fungieren, sind keine reinen Oxydhydrate, sondern, wenn sie aus Halogenderivaten entstehen, immer halogenhaltig. Diese Tatsache haben wir für die Konzentrationsverhältnisse, wie sie für kolloidchemische Arbeiten in Betracht kommen, in zahlreichen Versuchen absolut sichergestellt, und diese Erkenntnis leitet sich auch aus vielen anorganisch- und komplexchemischen Arbeiten[1]), auf die wir noch näher zu sprechen kommen werden und die neueste Mitteilung von Arthur Simon und Theodor Schmidt[2]) und auch aus Abhandlungen rein kolloidchemischen Inhalts, z. B. den Untersuchungen von Wolfgang Pauli[3]) und über den Gold- (R. Zsigmondy erhielt den Purpur und auch das kolloide Zinn(IV)-oxydhydrat „nahezu chlorfrei") und Platin-Zinnpurpur (L. Wöhler berichtet: „Er wurde dann oftmals kochend heiß dekantiert zur Befreiung von Chlorid, das darin chemisch gebunden zu sein scheint, oder als Absorptionsverbindung, die gerade Metazinnsäure besonders stark mit Salzsäure bildet") ab. Die Hydrolysenprodukte stellen also entweder überhaupt nur hochbasische Chloride oder mit solchen vermengte Oxydhydrate dar. Leider hat man für derartige Stoffmischungen, denn um solche handelt es sich fast immer, weder Bestimmungs- noch Bezeichnungsmöglichkeiten, und so ist man eben gezwungen, die Produkte als Oxydhydrate zu führen; man muß sich nur darüber klar sein, daß man damit einen Fehler begeht. Wenn auch die Nomenklatur in diesem Falle versagt, so erscheint es doch auf Grund der Entwicklung der anorganischen Chemie nicht zulässig, in Symbolen für die Zinnpurpure den Chlorgehalt nicht mit aufzunehmen und das Zinn(IV)-oxydhydrat als Zinnsäure zu bezeichnen und als SnO_2 in das Formelbild einzusetzen.

II. Allgemeines und analytische Methoden.

Als Ausgangsmaterial für alle hier beschriebenen Versuche diente das hervorragend reine Palladodiammoniakchlorid (Palladosamminchlorid), mit dem s. Z. die Atomgewichtsbestimmungen[4])

---

[1]) Vgl. z. B. die für die Zinnpurpure so wichtigen Untersuchungen von P. Pfeiffer, *Ber.* **38** (1905), 2466; *Z. anorg. Chem.* **87** (1914), 235.

[2]) *Koll.-Ztschr.*, Erg.-Bd. **36** (1925), 65.

[3]) *Koll.-Ztschr.* **28** (1921), 49.

[4]) *J. prakt. Chem.* (2) **79** (1909), 235.

durchgeführt worden sind. Zu einer Versuchsreihe wurde eine wäßrige Lösung dieses Präparats verwendet. In der Hauptsache aber verwandelten wir eine angemessene Menge der Verbindung durch Erhitzen im Wasserstoffstrom und Abkühlen unter Kohlendioxyd in metallisches Palladium und führten dieses in bekannter Weise in Tetrachloropalladosäure über, aus der wir dann so, daß auf je 100 cm^3 Flüssigkeit noch ein Tropfen Salzsäure vom spez. Gew. 1,18 hinzugefügt wurde, mit Hilfe von Wasser die weiter unten näher charakterisierten Stammflüssigkeiten bereiteten.

Zur Herstellung der Lösungen des Reduktionsmittels stand reinstes kristallisiertes Zinn(II)-chlorid (Präparat von C. A. F. Kahlbaum) zur Verfügung. Im allgemeinen verfuhren wir so, daß wir 10 g dieser Substanz in 30 cm^3 Salzsäure vom spez. Gew. 1,24 lösten, die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit zur Beseitigung der Trübung bzw. Abscheidung mit reinstem Zinn kochten und zu bestimmtem Volumen auffüllten, so daß die Flüssigkeit einen uns erwünschten Gehalt an Zinn besaß. Es sind aber auch zu Orientierungszwecken noch andere Zinn(II)-chloridlösungen benutzt worden, über die bei den entsprechenden Versuchen Näheres mitgeteilt werden wird. Aus weiter unten noch zu besprechenden Gründen haben wir nicht unter Luftabschluß gearbeitet.

Was die analytischen Methoden anbetrifft, so sind:

1. die einfachen Palladiumbestimmungen, die zur Ermittlung des Gehalts der Stammflüssigkeiten nötig waren, mit Hilfe von Hydrazinsulfat[1]) ausgeführt worden,

2. Der Gesamtzinngehalt der Zinn(II)-chloridlösungen wurde nach Oxydation mit Bromwasser unter Verwendung von Ammoniumnitrat nach dem Verfahren von I. Loewenthal[2]) festgestellt.

3. Der Reduktionswert der Zinn(II)-chloridlösung ist kurz vor Ansatz der einzelnen Versuche durch Titration mit n/100-Jodlösung in der mit L. Birckenbach[3]) beschriebenen Weise ermittelt worden.

4. Den Gesamtchlorgehalt der Reduktionsflüssigkeiten haben wir nach der Methode von J. Volhard bestimmt, nachdem durch eine mit Lösungen von bekanntem Gehalt ausgeführte Sonderunter-

---

[1]) *Z. anal. Chem.* **49** (1910), 288.

[2]) *J. prakt. Chem.* **56** (1852), 366; vgl. H. Wälbling, „Die Bestimmungsmethoden des Arsens, Antimons und Zinns und ihre Trennung von anderen Elementen", Stuttgart 1914, S. 267.

[3]) Praktische Anleitung zur Maßanalyse. 4. Aufl., Stuttgart 1924, S. 162.

suchung der Beweis dafür erbracht worden war, daß das Verfahren auch in diesem Falle nicht versagt, wenn zuvor aus der mit Luft getrommelten Zinn(II)-chloridlösung Zinn(IV)-oxyd mittels Ammoniumnitrat ausgefällt worden war. Wurde dagegen die Zinn(II)-chloridlösung direkt zur Chlorbestimmung verwendet, so erhielt man, wie durch potentiometrische Kontrollmessungen festgestellt werden konnte, zu niedrige Werte.

5. Außerdem ist noch der Gehalt der Zinn(II)-chloridlösungen an freier Salzsäure durch Titration mit n/100-Natronlauge unter Verwendung einer geringen Menge von Methylorange als Indicator festgelegt worden. Auch hier war erkannt worden, daß die Titrationsmethode hier genau so anwendbar ist nach vorangegangener Oxydation der Zinn(II)-chloridlösung mit Luft, als sie von R. Zsigmondy und R. Heyer[1]) bei der Untersuchung von kolloider Kieselsäure benutzt werden konnte.

6. Die Palladium-Zinnpurpure wurden exsiccatortrocken analysiert. Der Wassergehalt wurde dadurch ermittelt, daß man die Substanz im Luftstrome glühte — die letzten Reste des Wassers sind erst bei Glühhitze austreibbar — und das Wasser im gewogenen Calciumchloridrohr auffing. Die zurückbleibende Substanz wurde im Wasserstoffstrom erhitzt und um Verflüchtigung von Zinn-Chlorverbindungen auszuschließen, in einer Druckflasche in Salzsäure und etwas Salpetersäure zur Auflösung gebracht. Die Trennung von Palladium und Zinn erfolgte in schon beschriebener Weise mit Hilfe von Dimethylglyoxim.[2]) Der Chlorgehalt der Purpure ließ sich dadurch nachweisen, daß man die exsiccatortrockene Substanz mit Schwefelsäure erhitzte und die Dämpfe in Silbernitratlösung einleitete.[3])

III. Verlauf der Reduktion in qualitativ-analytischer Hinsicht.

Die ersten Versuche, die wir angestellt haben, dienten nur zur allgemeinen Orientierung und wurden deshalb in der Art und Weise durchgeführt, wie sie zur qualitativen Reaktion im Laboratorium Verwendung finden dürfte. Die für 100 cm³ einen Tropfen Salzsäure

---

[1]) *Z. anorg. Chem.* **68** (1910), 169.

[2]) *Z. anal. Chem.* **54** (1915), 205.

[3]) Jordis, *J. prakt. Chem.* (2) **81** (1910), 292; R. Zsigmondy und R. Heyer, l. c.

vom spez. Gew. 1,18 enthaltende wäßrige Lösung vom Tetrachloropalladosäure (Lösung A) war frisch bereitet und wies einen Gehalt von 0,16% Palladium auf. Das Reduktionsmittel war bereitet aus 2,8 g kristallisiertem Zinn(II)-chlorid und 30 cm^3 Salzsäure vom spez. Gew. 1,18 mit so viel Wasser aufgefüllt, daß die klare Lösung 0,30% Gesamtzinn enthielt; die Versuche wurden mit der 24 Stunden alten Flüssigkeit (Lösung B) angestellt.

Wenn man 1 Teil von Lösung A bei gewöhnlicher Temperatur im offenen Gefäß mit 3 Teilen der Lösung B zusammenbringt, färbt sich das Gemisch zunächst rotgelb, dann bald grün. Die grüne Flüssigkeit ist nicht beständig, trübt sich vielmehr nach einiger Zeit und scheidet, indem sie vorübergehend dunkler wird, einen braunschwarzen bis schwarzen Niederschlag ab. Wenn die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit farblos geworden ist, enthält sie keine nachweisbaren Spuren von Palladiumverbindungen mehr.

Verdünnt man das Reaktionsgemisch, sobald es gleichmäßig grün geworden ist, mit der zehnfachen Menge von Wasser, so wird es rot, dann rotbraun und schließlich braun und scheidet bei gewöhnlicher Temperatur allmählich beim Erwärmen auf dem Wasserbad schneller einen braunen Niederschlag ab. Von Einfluß auf den Reaktionsverlauf ist der Gehalt des Reduktionsmittels an Salzsäure, wovon wir später eingehend berichten werden. Es wurde ferner festgestellt, daß die Empfindlichkeit der Reaktion recht groß ist. Deutliche Gelb- und nach Stunden in schwache Braunfärbung übergehende Veränderung des Gemisches konnte unter Einwirkung von 3 cm^3 der 0,3%igen Zinn(II)-chloridlösung noch festgestellt werden, wenn sich in 1 cm^3 der Lösung von Tetrachloropalladosäure noch 0,002 mg Palladium befanden.

IV. Die Reduktionssynthesen.

Im ganzen sind für die Reduktionssynthesen vier Versuchsreihen unter den nunmehr zu beschreibenden Bedingungen durchgeführt worden. Man wird sehen, daß die vierte Versuchsreihe die bei weitem wichtigste ist und für die Zinnpurpure neue Gesichtspunkte bringt.

Erste Reihe. Zur Verwendung kamen eine 0,06% Pd enthaltende Lösung von Tetrachloropalladosäure und eine Zinn(II)-chloridlösung mit einem Gesamtzinngehalt von 0,5%, die 24 Stunden vorher in unter II. beschriebener Weise bereitet worden war.

Gleiche Teile — nicht unter je 150 cm^3 — der beiden Flüssigkeiten wurden unter Rühren bei gewöhnlicher Temperatur miteinander

vermischt. Auch hier färbten sich die Gemenge zuerst rotgelb, dann grün, die Farbe schlug, nachdem man die zehnfache Menge von Wasser hinzugefügt hatte, nach Braun um, und kurze Zeit später begann die Abscheidung eines flockigen, braunen Niederschlages, die man durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbad beschleunigte. Nachdem die überstehende Flüssigkeit, die sich bei der analytischen Untersuchung als frei von Palladium- und Zinnverbindungen erwies, sich geklärt hatte und farblos geworden war, wurden die Niederschläge oftmals mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, vorteilhaft unter zunächst jedesmaligem kräftigem Rühren, dekantiert und dann auf dem Filter so lange gewaschen, bis im Filtrat mit Silbernitratlösung keine Trübung mehr auftrat. Trotzdem enthielten die Präparate, wie gesagt, noch Chlor.

Zweite Reihe. Die Lösung der Tetrachloropalladosäure enthielt 0,16% Pd, der Gesamtzinngehalt der 3 Tage alten Reduktionsflüssigkeit betrug 0,3%.

Hier wurde je 1 Teil der erstgenannten Lösung mit je 3 Teilen der zweiten in einem Zuge vermischt, das Reduktionsgemisch einmal kräftig umgeschüttelt und dann stehengelassen, bis es über Rotgelb gleichmäßig grün geworden war. Dann gab man die zehnfache Menge Wasser zu und behandelte die allmählich sich ausscheidenden braunen Niederschläge in der mitgeteilten Weise weiter. Auch hier wurde keine Substanz erhalten, die nicht chlorhaltig gewesen wäre.

Dritte Reihe. Man vermischte gleiche Teile einer nach II. bereiteten, 0,055% Pd enthaltenden Lösung von Tetrachloropalladosäure und einer 9 Tage alten Zinn(II)-chloridlösung, die 0,5% Gesamtzinn enthielt, unter Rühren miteinander, wartete die Bildung der grünen Flüssigkeit ab und verdünnte dann mit der zehnfachen Menge Wasser. Die im Laufe von durchschnittlich 3 Tagen sich ausscheidenden tiefbraunen Niederschläge wurden in gleicher Weise wie die früheren behandelt. Auch sie waren chlorhaltig, obwohl die letzten Waschwässer mit Silbernitrat nicht mehr reagiert hatten.

Vierte Reihe. Wechselnde Ergebnisse nicht systematischer, nebenher angestellter Versuche, bei denen nicht allein die Temperatur, die weiter keine tiefergreifende Wirkung hat, als daß sie mit Steigerung die Hydrolyse der in Betracht kommenden Zinnverbindungen und damit die Abscheidung der Präparate beschleunigt und mit Erniedrigung diese Vorgänge mindert, sondern auch die Konzentrationen der Stammflüssigkeiten, ihr Gehalt an freier Salzsäure und an Wasser in auffälliger Weise geändert wurde, und bei denen aus

zunächst nicht ganz erklärlichen Gründen unter anscheinend gleichen, einander mindestens sehr ähnlichen Bedingungen durchaus nicht übereinstimmende Resultate schon im Verhalten der Reaktionsgemische zu erzielen waren, haben uns zu groß angelegten Studien veranlaßt. Sie haben in kurzer Zusammenfassung zu der Erkenntnis geführt, daß die Reduktionssynthese nur dann zur Zufriedenheit gelingt — wir verstehen darunter die Forderung, daß die Tetrachloropalladosäure quantitativ reduziert wird, und daß ohne Temperaturerhöhung die vollständige Entfärbung der Reaktionsgemische und die Abscheidung der Niederschläge aus der mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnten, ursprünglich 300—500 cm^3 betragenden Flüssigkeit sogleich einsetzt und spätestens innerhalb dreier Tage vollendet ist —, wenn die Zinn(II)-chloridlösung einen fertig vorgebildeten, bestimmten Gehalt an Zinnverbindungen aufweist, die nicht der Zinn(II)-reihe angehören.

Wir glauben, diese Feststellung deckt sich sehr weitgehend mit einem Befund, den L. Wöhler, der sorgfältige Beobachter chemischer Reaktionen, bei der Untersuchung des Platin-Zinnpurpurs gemacht hat. Er sagt nämlich, „daß mit dem schwerer hydrolysierbaren Zinnchlorür nur bei größerer Konzentration eine Fällung gleich erhalten wird, sonst erst nach Oxydation zu Zinnchlorid an der Luft, oder bei Gegenwart von Chlorid im Zinnchlorür, in neutraler Lösung sofort, in saurer Lösung erst durch Verdünnen (Hydrolyse) oder bei Mangel an Chlorid infolge Luftabschlusses, nach Zusatz von Ammoniak". Wir glauben zeigen zu können, daß, wenn auch die theoretische Erklärung der Vorgänge heute, 16 Jahre nach dem Erscheinen der Abhandlung L. Wöhler's entsprechend dem Fortschritt der wissenschaftlichen Erkenntnisse etwas anders ausfällt, die Beobachtung, die L. Wöhler beim Platin-Zinnpurpur machen konnte, durchaus mit den Erkenntnissen übereinstimmen, die wir auf ganz anderen Wegen bei der Untersuchung des Palladium-Zinnpurpurs gesammelt haben.

So haben wir folgende Feststellungen noch zu machen. Das von uns benutzte Präparat von Zinn(II)-chlorid war frei von Zinn(IV)-verbindungen, und die in einer luftfreien Atmosphäre mit ausgekochten und unter Luftabschluß erkalteten Flüssigkeiten mit größter Sorgfalt hergestellten Lösungen vermochten unsere oben aufgestellte Forderung nicht zu erfüllen. Ein weiterer, analytisch genau verfolgter Versuch lehrte, daß Zinn(II)-chlorid-

lösungen nicht neutralisiert werden können, ohne daß teilweise wenigstens Oxydation zu Verbindungen der Zinn(IV)-reihe erfolgt; das, wenn auch noch so kurze, Arbeiten mit den Flüssigkeiten an der Luft genügt vollauf, um bemerkenswerte Verminderungen des Reduktionswertes herbeizuführen. Aus dem gleichen Grunde ist, wie wir festgestellt haben, lufthaltiges Wasser, das zum Verdünnen der Flüssigkeiten und zur Unterstützung der Hydrolyse benutzt wird, für den Reduktionswert gefährlich, für die Abscheidung der Palladium-Zinnpurpure aber günstig. Damit steht im Zusammenhang, daß wir unter stark extremen Versuchsbedingungen in den farblos gewordenen, über den Niederschlägen stehenden Flüssigkeiten Zinn(II)-verbindungen niemals, Zinn(IV)-verbindungen dagegen immer nachweisen konnten. Und solche Derivate müssen zugegen sein, wenn überhaupt die Reduktionssynthese eines Zinnpurpurs in zufriedenstellender Weise gelingen soll; das haben wir auch bei anderen neuen Zinnpurpuren[1]) bestätigt gefunden.

Bei Zusatz von Zinn(II)-chloridlösungen hoher Konzentration [mit einem Zinn(II)-chloridgehalt von 5,49%] zu 1%iger Tetrachloropalladosäure entsteht zunächst eine tiefblaue Färbung, die rasch grün, erst nach Neutralisation mit Kaliumcarbonat oder Verdünnen mit Wasser rot wird und nach und nach braunen Purpur fallen läßt.

Eine Lösung von Zinn(II)-chlorid, die für Synthesen von Zinnpurpur in Betracht kommt und geeignet ist, ist — das haben wir als Ergebnis sehr zahlreicher, mühevoller Versuche zu buchen — erst dann definiert, wenn ihr Gehalt an Zinn(II)-chlorid (der Reduktionswert), an Zinn(IV)-verbindungen und an Gesamtchlor oder an freier Salzsäure analytisch festgelegt ist. Auch die Wasserstoffionenkonzentration dieser Flüssigkeiten ist gesondert zu ermitteln.

Zum Beweis für diese unsere Angaben wollen wir von den zahlreichen, dann systematisch durchgeführten Versuchen wenigstens einen in allen seinen Einzelheiten beschreiben.

Zu dieser Versuchsreihe war in der unter II. beschriebenen Weise eine, 0,15% Palladium enthaltende Lösung von Tetrachloropalladosäure bereitet worden. Des weiteren war nach den Angaben unter II. eine Zinn(II)-chloridlösung mit einem Gehalt an insgesamt 0,57% Zinn hergestellt worden. Als sie 24 Stunden später zur Reduktionssynthese verwendet wurde, ergab die Analyse, daß die Lösung 0,57% Sn ins-

[1]) E. Kessler, Inaug.-Diss., Jena 1926. Über Selen- und Tellur-Zinn(IV)-oxydhydrat-Purpur.

gesamt und 0,73% $SnCl_2$ (entsprechend 0,46% $Sn^{\cdot\cdot}$) enthielt; der Gehalt an freier Salzsäure war zu 0,39% ermittelt worden. p_H der frisch bereiteten Lösung betrug = 0,759.

Es genügt, wenn wir nun drei ausschlaggebende Unterversuche mitteilen. Zunächst wurden einmal gleiche Teile der beiden Stammflüssigkeiten, dann gleichzeitig zum anderen 1 Teil der Palladiumlösung mit 2 Teilen der Zinn(II)-chloridlösung bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht. Die Gemische wurden einmal kräftig umgeschüttelt und, nachdem sie über Rotgelb gleichmäßig grün geworden waren, mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt. Die Flüssigkeiten dunkelten beide in der schon öfters beschriebenen Weise an und begannen Niederschläge auszuscheiden. Während aber das zweite Reaktionsgemisch nach wenigen Stunden den Niederschlag vollkommen ausgeschieden hatte und man eine vollkommen klare und wasserhelle, von Palladium- und Zinnverbindungen freie Flüssigkeit über der Abscheidung nach dieser Zeit vorfand, war die über dem Niederschlage der ersten Mischung stehende Flüssigkeit noch schön grün und klärte und entfärbte sich erst im Laufe der nächsten Tage; das Filtrat war dann auch palladium- und zinnfrei.

In beiden Fällen genügte der Reduktionswert der Zinn(II)-chloridlösung durchaus zur quantitativen Reduktion der in den Stammflüssigkeiten vorhandenen Menge Tetrachloropalladosäure, die sich im Sinne der Gleichungen:

$$H_2[PdCl_4] + H_2[SnCl_4] \longrightarrow Pd + H_2[SnCl_6] + 2HCl,$$

d. h.:

$$[PdCl_4]'' + [SnCl_4]'' \longrightarrow Pd + [SnCl_6]'' + 2Cl,$$

oder einfach:

$$Pd^{\cdot\cdot} + Sn^{\cdot\cdot} \longrightarrow Pd + Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$$

mit dem Reduktionsmittel umsetzt. Da somit 0,15 g Palladium zur Fällung 0,266 g $SnCl_2$ = 0,166 g $Sn^{\cdot\cdot}$ beanspruchten, war schon in dem ersten Gemisch, das 0,736 g $SnCl_2$ (= 0,46 g $Sn^{\cdot\cdot}$) enthielt, mehr als die $2^1/_2$fache Menge an nötigem Reduktionsmittel vorhanden.

A priori war die Annahme nicht von der Hand zu weisen, daß vielleicht der im zweiten Reaktionsgemisch doppelt so große Gehalt an freier Salzsäure beschleunigend auf die Ausflockung gewirkt hätte. Aber das Ergebnis eines neuen Versuchs, bei dem der Gehalt an freier Salzsäure gleichgestaltet wurde, sprach durchaus gegen eine solche

Annahme, denn abermals flockte das mit der doppelten Menge Zinn(II)-chlorid angesetzte Reaktionsgemisch bedeutend schneller. Wir brauchen alle anderen theoretischen Erwägungen, die wir angestellt und durch den Versuch, ohne positive Ergebnisse zu erhalten, kontrolliert haben, nicht zu erörtern, sondern wollen nur noch kurz angeben, wie uns des Rätsels Lösung gelang.

Die obenerwähnte Zinn(II)-chloridlösung hatte in der Zwischenzeit weitere 14 Tage gestanden und ihren Reduktionswert dabei natürlich verändert. Als wir einen neuen Versuch mit ihr anstellten, enthielt sie bei noch 0,57% Gesamtzinn nur noch 0,298% $SnCl_2$ (entsprechend 0,186% $Sn^{\cdot\cdot}$); der Gehalt an freier Salzsäure betrug 0,65% (titrimetrisch bestimmt) $p_H = 0{,}516$. Bei den mit dieser Flüssigkeit und der oben definierten Lösung von Tetrachloropalladosäure ausgeführten Versuchen flockte das aus gleichen Teilen der Stammflüssigkeiten bereitete Reaktionsgemisch ebenso prompt, als die höheren Gehalt an Reduktionsmittel aufweisenden Gemenge.

Es wurde also erkannt, daß das Reduktionsmittel im ersten Falle nicht genügend von den Zinnverbindungen enthielt, die nicht der Zinn(II)-reihe angehören. Es ist leicht zu berechnen, daß im ersten Falle bei der nur 24 Stunden alten Zinn(II)-chloridlösung auf 1 Atom Palladium bei Verwendung gleicher Mengen der Stammflüssigkeiten 0,75 Atom $Zinn^{IV}$, bei Anwendung der doppelten Menge der Reduktionsflüssigkeit aber 1,50 Atom $Zinn^{IV}$, und im zweiten Falle bei der über 2 Wochen alten Zinn(II)-chloridlösung bereits bei Anwendung gleicher Mengen 2,17 Atom $Zinn^{IV}$ kamen. Mit anderen Worten: Die als Reduktionsflüssigkeit in unserem obigen Sinne geeignete Zinn(II)-chloridlösung muß mindestens 0,75 Atom Zinn in Form von Verbindungen, die nicht der Zinn(II)-reihe angehören, enthalten.

Fragt sich nun noch, welcher Art sind jene höherwertigen Zinnverbindungen? Daß sie auch dann, wenn sie in den Niederschlägen vorhanden und mit Wasser erschöpfend behandelt worden sind, noch Chlor enthalten, haben wir des öfteren schon betont. Daß es aber Zinn(IV)-chlorid oder Hexachlorostannesäure, die primär bei der Oxydation sicher entstehen, sein sollte, was hier in Betracht kommt, ist sicher nicht anzunehmen. Man weiß durch eine große Zahl von Arbeiten (vgl. Gmelin-Kraut), daß die wäßrigen Lösungen beider Stoffe hochkomplizierte Gebilde darstellen, und namentlich E. Biron[1]) hat ausführliche, in physikalisch-chemischer Hinsicht wertvolle Mit-

[1]) *J. russ. phys. Chem.* **37** (1905), 963, 994.

teilungen über die wäßrigen Lösungen von Zinn(IV)-chlorid veröffentlicht. Aus diesen Studien geht hervor, daß während der Auflösung des Chlorids in Wasser eine momentan im Sinne der Gleichung:

$$SnCl_4 + (n + 2)\,H_2O \rightleftarrows SnO_2, n\,H_2O + 4\,HCl$$

verlaufende Reaktion stattfindet, die unvollständig bleibt und zu Gleichgewichtszuständen führt; die Menge des unzersetzten Zinn(IV)-chlorids nimmt mit steigender Verdünnung schnell ab. Gleichzeitig mit der ersten findet eine zweite, darin bestehende Reaktion statt, daß das gebildete Zinn(IV)-oxydhydrat sich mit noch vorhandenem Zinn(IV)-chlorid zu basischen Chloriden im Sinne etwa der Gleichung:

$$SnCl_4 + m\,SnO_2, n\,H_2O \longrightarrow SnCl_4, m\,SnO_2, n\,H_2O$$

verbindet. In ungefähr 50%igen Lösungen bleibt die Wirkung des Wassers hierauf beschränkt, in verdünnteren Lösungen schließt sich aber eine weitere Hydrolyse der neuen Verbindungen an; die nun entstehenden basischen Chloride werden um so schneller, je verdünnter die Lösung ist, ärmer an Chlor. Da diese Umwandlung unter Abspaltung von Salzsäure erfolgt, kann ihr Verlauf vermittelts Leitfähigkeitsmessungen quantitativ verfolgt werden.

Es ist für die Beurteilung aller dieser Fragen von grundlegender Bedeutung geworden, daß P. Pfeiffer[1]) in seinen, oben schon kurz gestreiften Arbeiten den Vorgang der Hydrolyse bei Zinn(IV)-chlorid vom chemischen Standpunkt aus höchst eingehend untersucht und die isolierbaren Hydroxochloride studiert hat. Aus diesen Arbeiten geht hervor, daß die Lösungen von Zinn(IV)-chlorid in wenig Wasser eine im Vergleich zu gleich konzentrierten Lithiumchloridlösungen geringe Leitfähigkeit zeigen, die mit der Verdünnung infolge Hydrolyse sehr stark zunimmt. P. Pfeiffer konnte nachweisen, daß aus Zinn(IV)-chlorid mit wenig Wasser das Hydrat $SnCl_4, 5\,H_2O$ entsteht, daß aber aus nicht zu verdünnten wäßrigen Lösungen kurz nach der Bereitung durch Äther ein Hydroxochlorid extrahiert werden kann, das zunächst Wasser und Äther enthält: $SnCl_3(OH), H_2O, O(C_2H_5)_2$, aber aus der wäßrigen Lösung frei von der organischen Komponente in Form des Hydrats $SnCl_3(OH), 3\,H_2O$ erhalten wird. Da das Zinn in allen seinen Verbindungen höherer Ordnung die Koordinations-

---

[1]) *Ber.* **38** (1905), 2466; *Z. anorg. Chem.* **87** (1914), 235; vgl. auch die treffliche Zusammenstellung in R. Weinland's „Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen".

zahl 6 hat (vgl. die neuesten Arbeiten von W. Hieber [1]) und das Hydrat als Nichtelektrolyt fungiert, muß es als Tetrachlorodiaquozinn mit überschießenden Wassermolekülen: $\left[Sn\begin{matrix}Cl_4\\(OH_2)_2\end{matrix}\right]H_2O$ gedeutet werden. Und aus der Tatsache, daß das in Äther übergehende Hydroxochlorid ein Molekül Wasser enthält, muß geschlossen werden, daß die erste Phase der Hydrolyse im Sinne der Gleichung:

$$\left[\begin{matrix}Cl_4\\Sn\,OH_2\\OH_2\end{matrix}\right] \longrightarrow \left[\begin{matrix}Cl_3\\Sn\,OH\\OH_2\end{matrix}\right] + HCl$$

verläuft, und daß, da die Koordinationszahl des Zinns 6 ist, sogleich unter Bildung der Verbindung: $\left[\begin{matrix}Cl_3\\Sn\,OH\\(OH_2)_2\end{matrix}\right]$ ein Molekül Wasser aufgenommen wird; im festen Zustand hat auch diese Verbindung überzählige Wassermoleküle. In der gleichen Weise schreitet die Hydrolyse bei weiterer Verdünnung fort:

$$\left[Sn\begin{matrix}Cl_4\\(OH_2)_2\end{matrix}\right] \rightarrow \left[\begin{matrix}Cl_3\\Sn\,OH\\(OH_2)_2\end{matrix}\right] \rightarrow \left[\begin{matrix}Cl_2\\Sn(OH)_2\\(OH_2)_2\end{matrix}\right] \rightarrow \left[\begin{matrix}Cl\\Sn(OH)_3\\(OH_2)_2\end{matrix}\right] \rightarrow \left[Sn\begin{matrix}(OH)_4\\(OH_2)_2\end{matrix}\right],$$

bis schließlich die Tetrahydroxodiaquoverbindung gebildet ist.

Wir glauben auf Grund der hier gegebenen Zusammenstellungen keinen Irrtum zu begehen, wenn wir schließen, daß in den von uns, wie auch in den von unseren Vorgängern benutzten Zinn(II)-chloridlösungen Gemische aller derartiger Produkte vorhanden sind, die in kolloidem Zustande bei den Verdünnungsgraden, wie sie die Reduktionsflüssigkeiten aufweisen, natürlich verharren können. Wir nehmen aber auch auf Grund der Untersuchung von E. Biron an, daß in unseren Lösungen Zinn(IV)-oxydhydrat enthalten ist, das sich aus der Tetrahydrodiaquoverbindung zu bilden vermag. Allerdings halten wir es für falsch, in kolloiden Präparaten eine Formulierung nach H_2SnO_3 für dieses Oxydhydrat zu gebrauchen. Es kann sich hier nur um $SnO_2, _n\,H_2O$ handeln![2])

---

[1]) *Lieb. Ann.* **439** (1924), 97; **444** (1925), 249.

[2]) Vgl. auch die neuesten Untersuchungen zur Kenntnis des Systems Zinn(IV)-oxyd/Wasser von A. Gutbier, G. F. Hüttig und H. Döbling, *Ber.* **59** (1926), 1232.

Die Versuche, die wir aus der vierten Reihe noch besonders erwähnen wollen, waren die folgenden:

a) Man vermengte 1 Teil der 0,15% Pd enthaltenden Lösung mit 2 Teilen der 24 Stunden alten Zinn(II)-chloridlösung unter Rühren und verdünnte das Gemisch, nachdem es gleichmäßig grün geworden war, mit der zehnfachen Menge Wasser. Die Abscheidung des Niederschlags, der nach quantitativer Fällung wie immer weiter behandelt wurde, wurde durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbad unterstützt.

b) Man verdünnte die Lösung der Tetrachloropalladosäure so weit, daß sie nur noch 0,05% Pd enthielt, und reduzierte sie mit gleichen Teilen der Zinn(II)-chloridlösung nach a.

V. Das Verhalten der Niederschläge.

Die Abscheidungen, die unter den mitgeteilten Bedingungen erhalten werden, sind alle flockig und zunächst dunkelbraun, braunschwarz bis schwarz. Nachdem sie mit Wasser ausgiebig behandelt worden sind, sind sie alle gleichmäßig tiefschwarz, mit dem einzigen Unterschied, daß die Farbe sich ein wenig mit dem Gehalt der Präparate am Zinn(IV)-oxydhydrat aufhellt.

Sie enthalten keine Palladium-Sauerstoffverbindung, denn an einem frisch hergestellten Präparat konnte durch Glühen im Kohlendioxydstrom kein Sauerstoff nachgewiesen werden, sondern nur Palladium neben viel Wasser und Zinn(IV)-oxydhydrat in obigem Sinne. In allen wurde aber Chlor nachgewiesen, und an dieser Tatsache änderte sich auch nichts, wenn man, was aus weiter unten noch zu erörternden Gründen nicht zu empfehlen ist, zum Dekantieren und Auswaschen heißes Wasser verwendet. Der Chlorgehalt wurde allerdings in den meisten Fällen nur qualitativ nachgewiesen, da er in einer Probe von 0,47 g Purpur nur zu 0,007 g gefunden war.

In Tabelle 1 haben wir einige Analysenergebnisse der Präparate zusammengestellt, für die die Herstellungsbedingungen oben mit-

Tabelle 1.

Aus Versuchsreihe	% H_2O	Für wasserfreie Substanz			
		% Pd	% Sn	At. Pd	At. Sn
I	13,72	9,08	71,24	1	7,05
II	11,13	13,88	67,12	1	4,34
III	11,73	11,11	70,23	1	5,92
IVa	12,47	15,59	61,19	1	3,53
IVb	12,68	15,79	62,54	1	3,56
IVb	nicht	13,43	64,75	1	4,43
IVb	bestimmt	11,94	65,35	1	4,92

geteilt worden sind. Der Wassergehalt bezieht sich auf exsiccatortrockene Substanz, die übrigen Zahlenangaben sind dagegen auf die wasserfreien Produkte berechnet.

Man erkennt aus diesen Ergebnissen unschwer, daß sich wie bei den anderen Zinnpurpuren auch hier stöchiometrische Verhältnisse in keinem Fall feststellen lassen. Die Zusammensetzung der vollständig gleiche Eigenschaften aufweisenden Präparate wechselt eben auch mit den Versuchsbedingungen.

Die frisch bereiteten, also noch vollkommen feuchten Präparate sind, soweit zum Dekantieren und Auswaschen nur Wasser von gewöhnlicher Temperatur benutzt worden ist, durch Ammoniak, durch Kalilauge und durch Salzsäure rückstandslos peptisierbar. Man verwendet am besten Ammoniak, und zwar in der Weise, daß man die Substanz mit konzentriertem Ammoniakwasser durchfeuchtet und nach einiger Zeit Wasser hinzufügt. Die entstehenden Flüssigkeiten sind monatelang beständig und lassen sich sogar von einem etwaigen größeren Überschuß an Ammoniak bei höherer Temperatur befreien, ohne frühzeitig zu zerfallen.[1]) Die mit Hilfe von Salzsäure erhaltenen Systeme sind nicht von großer Haltbarkeit. Wir glauben, diese Tatsache findet ihre Erklärung darin, daß Salzsäure, wie auch aus den Messungen von E. Biron hervorgeht, sehr viel schneller mit dem als schützenden Agens vorhandenen Zinn(IV)-oxydhydrat chemisch reagiert, damit das Schutzmittel durch Rücküberführung in andere Zinn(IV)-derivate zerstört und somit irreversibel koagulierend wirkende Elektrolyte erzeugt. Benutzt man zum Dekantieren und Auswaschen der Niederschläge heißes Wasser, so wird die Struktur der Flocken ungünstig beeinflußt. Die Präparate machen dann in ihrem Verhalten den Peptisationsmitteln gegenüber den Eindruck frühzeitig gealterter Systeme; ihre Wiederzerteilbarkeit ist fast immer auffällig verringert.

In gleich ungünstigem Sinne wirkt Aufbewahren der Präparate an der Luft; schon nach wenigen Stunden sind Niederschläge, die auf Filtrierpapier an der Luft gelagert haben, infolge Wasserverlustes und dadurch bewirkter Schrumpfung nicht mehr rückstandslos peptisierbar. Durch Trocknen im Exsiccator schon und schneller bei höherer Temperatur wird die Wiederzerteilbarkeit vollkommen aufgehoben.

---

[1]) Der bis zum völligen Verschwinden des Ammoniakgeruchs auf dem Wasserbad erhitzte und eingetrocknete Purpur enthielt noch Ammoniak in geringen Mengen.

Die letzten Reste von Wasser sind allerdings erst bei Glühhitze aus den Präparaten austreibbar.

Man erkennt aus diesen Angaben, daß der Palladium-Zinnpurpur dem entsprechenden Platinderivat sehr ähnlich ist, denn auch dieser zeigt das charakteristische Verhalten des Alterns in gleich ausgesprochenem Maße. Aus den noch zu beschreibenden weiteren Eigenschaften der flüssigen Systeme wird hervorgehoben, daß auch im sonstigen Verhalten der beiden Purpure weitgehende Übereinstimmung herrscht.

VI. Die Eigenschaften der flüssigen Systeme.

Die nach Peptisation durch Ammoniak mit Wasser erhaltenen kolloiden Systeme sind immer braun, zeigen also die Durchsichtsfarbe, in der kolloides Palladium gewöhnlich erhalten wird.[1]) Wenngleich sie von durchaus zufriedenstellender Beständigkeit sind, flocken sie doch im allgemeinen leichter, als die Vergleichspräparate von Gold-Zinnpurpur gleicher Konzentration von selbst aus. Ihre Beständigkeit gegen Temperaturerhöhung und -erniedrigung ist gut; beim Eindunsten der flüssigen Systeme auf dem Wasserbade allerdings werden sie tiefgreifend verändert; die zurückbleibenden zarten Häutchen sind den genannten Peptisationsmitteln gegenüber ziemlich oder ganz unempfindlich. Die Systeme weisen den Tyndalleffekt auf, lassen unter dem Ultramikroskop lebhafte Brown'sche Bewegung erkennen und erweisen sich dabei als stark ausgeprägt polydispersen Charakters. Sie wandern im Coehn'schen Apparat unter dem Einfluß eines Stromes von 110 Volt zur Anode. Elektrolytlösungen von normaler Konzentration wirken schon in geringen Mengen ausflockend. Fällungswerte für Purpur, der 0,02% Palladium enthielt:

Elektrolyt	Fällungswert Millimol im Liter
KCl	10,61
K_2SO_4	21,21
$BaCl_2$	0,202
$MgSO_4$	0,212

[1]) G. Bredig, Anorganische Fermente, Leipzig 1901; A. Lottermoser, Anorganische Kolloide, Stuttgart 1901; A. Gutbier, *Z. anorg. Chem.* **32** (1902), 353; A. Gutbier und G. Hofmeier, *J. prakt. Chem.* (2) **71** (1905), 361; C. Paal und Amberger, *Ber.* **37** (1904), 102—104; **38** (1905), 1398; M. Castoro, *Z. anorg. Chem.* **41** (1904), 126; Donau, *Monatshefte f. Chem.* **27** (1906), 71; The Svedberg, *Ber.* **39** (1906), 1705; Patent von Kalle & Co., Biebrich a. Rh., zit. *C.* 1905. I, 908; C. Amberger, *Koll.-Ztschr.* **13** (1913), 310—313; A. Gutbier, J. Huber u. J. Kräuter, *Koll.-Ztschr.* **18** (1916), 65—71.

Es wurde festgestellt, daß ein mit der dreifachen Menge n-Kaliumchloridlösung ausgeflocktes, dann sogleich wieder erschöpfend ausgewaschenes Produkt, wenn Wasser von gewöhnlicher Temperatur zur Verwendung kam, im feuchten Zustand durch Ammoniak erneut peptisiert werden konnte.

VII. Die Synthese aus kolloidem Zinn(IV)-oxydhydrat und kolloidem Palladium.

Entsprechend der Synthese des Gold-Zinnpurpurs sind hier entsprechende Versuche angestellt worden. Das kolloide Zinn(IV)-oxydhydrat war nach R. Zsigmondy[1]), das kolloide Palladium nach A. Gutbier[2]) bereitet und durch Dialyse gereinigt. Die zinnhaltige Phase enthielt 1,54% SnO_2[3]), die palladiumhaltige 0,05% Pd. Sie wurden im Verhältnis 1:1 gemischt, umgeschüttelt, auf je 100 cm³ mit 2 cm³ n/10-Salzsäure versetzt und schieden dabei braunschwarze Niederschläge aus, die, in oben beschriebener Weise behandelt, dann tiefschwarz waren. Sie zeigten genau das gleiche Verhalten wie die nach der Reduktionsmethode gewonnenen, und waren gleich diesen peptisierbar. Ihre Zusammensetzung entsprach durchaus der der übrigen Präparate, so daß es genügt, wenn wir die beiden folgenden Analysen mitteilen:

Aus Versuchsreihe	% H_2O	% Pd	% Sn	At. Pd	At. Sn
I	13,60	12,29	68,53	1	5,01
II	13,81	5,22	72,9	1	12,54

VIII. Der Charakter der grünen Flüssigkeit.

Was das Wesen der schon öfter erwähnten grünen Flüssigkeit anbetrifft, so ließ sich feststellen, daß sie bei den Versuchen im Dialysator durch die Permanganatmembran nicht diffundiert, daß sie aber im Verlauf der Dialyse erst rot, dann braun wird, da ihr hierbei nach und nach Salzsäure entzogen wird, und daß sie alsbald auszuflocken beginnt. Sie zeigt also zunächst den Charakter eines kolloiden Systems, und man könnte annehmen, daß sie Palladium in einer höher dispersen Form enthält. Im allgemeinen ist kolloides Palladium bisher

[1]) *A.* **301** (1898), 375.

[2]) *Z. anorg. Chem.* **32** (1902), 353; *J. prakt. Chem.* (2) **71** (1905), 361.

[3]) Geringe Mengen von Chlor waren trotz der weitgehenden Dialyse in der Gallerte noch nachweisbar.

als braune bis schwarze Flüssigkeit erhalten worden, doch ist darauf aufmerksam zu machen, daß C. Paal und C. Amberger[1]) in Gegenwart von lysalbinsaurem Natrium rotbraune Flocken und in den Flüssigkeiten auch in dünnen Schichten grünlichschwarze Systeme erhalten haben.

Die Untersuchung der grünen Flüssigkeit ist späterhin fortgesetzt worden und brachte folgendes Ergebnis:

Die grüne Lösung, die aus 2 Volumteilen einer stark salzsauren Zinn(II)-chloridlösung (Gesamtzinngehalt = 0,54%, Zinn(II)-chloridgehalt = 0,71%, freie Salzsäure = 4,8%) und 1 Volumteil einer 0,05% Palladium enthaltenden Tetrachloropalladosäure entstanden war, war weder ultramikroskopisch, noch durch Ultrafiltration als die erwartete kolloide Palladiumlösung zu identifizieren. Mit anderen Reduktionsmitteln, wie mit ätherischer Phosphorlösung, konnten aus einer Palladiumsalzlösung — diese Versuche wurden in Anlehnung an Wöhler's Platinpurpur in der Annahme gemacht, daß man auf diese Art und Weise zu feinst dispersen Systemen gelangen könnte — niemals grüne Lösungen erhalten werden.

Eine Charakterisierung der Flüssigkeit gelang schwer — die meisten gebräuchlichen Mittel, Aufnahme in organischen Lösungsmitteln, Ausfällen als schwer lösliche anorganische und organische Salze versagten — offensichtlich durch leichte Zersetzlichkeit, diedurch Hydrolyse eintrat, sobald die Salzsäurekonzentration sich änderte.[2]) Nur ein dunkelgrünes Brucinsalz konnte aus der Lösung gefällt werden, worin wir eine Bestätigung fanden, daß in der erwähnten grünen Lösung sich eine Verbindung befindet, also eine echte Lösung vorliegt.

Die Herstellung des Brucinsalzes geschah so, daß man zu einer aus gleichen Volumteilen einer 1%igen Tetrachloropalladosäure und einer 10%igen, nach der Vorschrift von A. Gutbier und L. Birckenbach[3]) hergestellten unverdünnten Zinn(II)-chloridlösung gewonnenen grünen Lösung — bei geringerem Salzsäuregehalt und weiterer Verdünnung wurde die Lösung sofort rot und schließlich braun — eine konzentrierte Lösung von wasserfreiem Brucin in Chloroform hinzugab. Der nach einstündigem Stehen in der Kälte sich völlig absetzende

---

[1]) *Ber.* **37** (1904), 124.

[2]) Vielleicht zu vergleichen mit den von Bellucci und P. de Cesaris [*Gaz. Chim. Ital.* **38** (1908)] beschriebenen, außerordentlich leicht hydrolysierbaren komplexen Palladium-Blei- und Thalliumsalzen.

[3]) Maßanalyse, 4. Aufl., S. 108.

Niederschlag wurde schnell abfiltriert, mit Chloroform gewaschen und rasch auf dem Tonteller getrocknet — andere Trocknungsverfahren erwiesen sich wegen der leichten Zersetzlichkeit als unzweckmäßig. Lösungsmittel, wie Wasser, salzsaurer Alkohol und andere organische Verbindungen, durch die eine Umkristallisation ermöglicht worden wäre, versagten; es trat entweder Zersetzung oder Farbänderung nach Tiefrot ein, wie z. B. beim Auflösen in o-Toluidin.

Die kristallographische und röntgenologische Untersuchung bestätigte ebenso wie die analytische, daß eine Verbindung vorlag, deren Analyse nach zwei verschiedenen Darstellungsmethoden und Kontrollbestimmungen folgende Mittelwerte lieferte.

Tabelle 2.

	%	At.	Mol. Verhältnis	Bestimmungsmethode
Pd	3,95	0,03702	1	nach A. GUTBIER, l. c.
Sn	14,62	0,1231	3,33	nach A. GUTBIER u. FELLNER, l. c.
Cl	18,90	0,5454	14,40	nach I. VOLHARD
C	35,64	2,969	80,23	Mikroanalyse
H	4,68	4,643	125,4	Mikroanalyse

Der Wassergehalt bei 100° betrug = 5,59%, bei 205° = 12,18%. Die Wasserabgabe war, wie Abbauversuche im HÜTTIG'schen Tensi-Eudiometer[1]) gezeigt hatten, eine ganz allmähliche, so daß angenommen werden muß, daß das Wasser in dem vorliegenden Präparat nur locker gebunden enthalten ist.

Wie bereits berichtet, ist die grüne Lösung sehr unbeständig und geht innerhalb kurzer Zeit und beim Verdünnen mit Wasser in eine rote und schließlich braune Lösung über, deren kolloider Charakter nachweisbar war. Die Veränderung mit der Zeit und der Verdünnung verfolgten wir durch Leitfähigkeitsmessungen:

I. Zur Anwendung kamen folgende Stammflüssigkeiten:

A. H_2PdCl_4-Lösung enthielt = 11,5 g Pd im Liter = 0,10878 Mol.
= 19,5 g Cl im Liter = 0,5495 Mol.

B. H_2SnCl_4-Lösung enthielt = 48,5 g Ges.-Sn im Liter = 0,4086 Mol.
= 48,4 g $Sn^{\cdot\cdot}$ im Liter.
= 255,38 g Cl im Liter = 7,20 Mol.

C. HCl enthielt = 200,5 g HCl im Liter = 5,484 Mol.

[1]) Vgl. G. F. HÜTTIG und Mitarbeiter, *Z. anorg. Chem.* **114** (1920), 162; **126** (1922), 245; **137** (1924), 155; **122** [I], 46; **126** (1923), 168.

II. Die konzentrierten grünen Lösungen waren hergestellt:

a) aus je 10 cm³ A, C, B und 10 cm³ H_2O.
b) aus 10 cm³ a) und 5 cm³ H_2O (Verdünnung 2:1).
c) aus 7,5 cm³ a) und 7,5 cm³ H_2O (Verdünnung 1:1).
d) aus 5,0 cm³ a) und 10,0 cm³ H_2O (Verdünnung 1:2).

III. Die verdünnten grünen Lösungen waren hergestellt durch Verdünnen der Stammflüssigkeiten A und B aufs Zehnfache und Zusatz von wechselnden Mengen Salzsäure in der unter II. angegebenen Reihenfolge:

e) aus je 2,5 cm³ H_2PdCl_4, H_2SnCl_4, 1,25 cm³ HCl + 3,75 cm³ H_2O,
f) aus je 2,5 cm³ H_2PdCl_4, H_2SnCl_4, 1,50 cm³ HCl + 3,5 cm³ H_2O,
g) aus je 2,5 cm³ H_2PdCl_4, H_2SnCl_4, 2,0 cm³ HCl + 3,0 cm³ H_2O,
h) aus je 2,5 cm³ H_2PdCl_4, H_2SnCl_4, 2,5 cm³ HCl + 2,5 cm³ H_2O.

Leitfähigkeitsmessungen an a—d bei $t = 25^0$.

Zeit n. Darst. i. Stdn.	a			b		
	w	x	Aussehen	w	x	Aussehen
0	0,575	0,6377	grün[1])	0,647	0,5667	grün[1])
8	0,309	1,187	grün[1])	0,653	0,5615	grün[1])
24	0,330	1,110	grün[1])	0,445	0,824	grün[1])
32	0,0965	3,80	schm. grün[2]) bis braun	0,105	3,492	schm. grün[2])
48	—	—	ausgeflockt	—	—	ausgeflockt

Zeit n. Darst. i. Stdn.	c			d		
	w	x	Aussehen	w	x	Aussehen
0	0,689	0,532	grün[1])	0,757	0,484	zunächst grün[1]), n. $^1/_2$ Stde. braun
8	0,527	0,695	schm. grün[1])	0,258	0,142	braun[2])
24	1,00	0,366	braun[2])	1,105	0,332	z. T. ausgeflockt
32	—	—	ausgeflockt	—	—	ausgeflockt
48	—	—	—	—	—	—

Bemerkungen: [1]) bedeutet: keine BROWN'sche Bewegung.
[2]) bedeutet: BROWN'sche Bewegung.

Leitfähigkeitsmessungen an e und f bei $t = 25^0$.

Zeit n. Darst. i. Stdn.	e			f		
	w	x	Aussehen	w	x	Aussehen
0	1,500	0,232	grün	1,924	0,181	grün
1	1,439	0,242	rotbraun	1,941	0,175	rotbraun
4	1,398	0,249	rotbraun	1,849	0,189	rotbraun
6	1,415	0,246	rotbraun	—	—	—
17	—	—	—	—	—	—
22	1,597	0,218	z. T. ausgeflockt	—	—	—
24	2,09	0,167	ausgeflockt	1,976	0,176	z. T. ausgeflockt
32	—	—	—	1,994	0,177	z. T. ausgeflockt
48	—	—	—	2,06	0,169	ausgeflockt

Leitfähigkeitsmessungen an g und h bei $t = 25°$.

Zeit n. Darst. i. Stdn.	g			h		
	w	x	Aussehen	w	x	Aussehen
0	1,433	0,243	grün	1,212	0,2872	grün
1	1,427	0,244	grün	1,169	0,291	grün
4	1,353	0,205	rotbraun	1,375	0,253	**rot**
6	1,273	0,274	rotbraun	—	—	—
17	—	—	—	1,415	0,241	rotbraun
22	1,252	0,278	braun	1,392	0,250	braun
24	1,207	0,289	braun	1,363	0,255	schm. braun
36	1,203	0,289	braun	1,463	0,238	ausgeflockt
48	1,611	0,216	ausgeflockt	1,353	0,205	ausgeflockt

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen, d. h. das Ansteigen von x mit zunehmender Hydrolyse (siehe z. B. Versuche a und b), die deutliche Abnahme mit beginnender Ausflockung, sogar schon bei beginnender Teilchenvergrößerung (siehe Versuche c und h), widersprechen nicht der oben geäußerten Annahme, daß bei der Einwirkung von Zinn(II)-chlorid auf Tetrachloropalladosäure in stark salzsaurer Lösung bei genügend langer Reaktionsdauer und geeigneter Verdünnung aus den zunächst molekulardispersen Lösungen schließlich kolloide Systeme resultieren; denn es leuchtet ein, daß Hydrosolbildung mit höchstgesteigerter Hydrolyse eintritt und daß bei Ausflockung Ionen aus der Lösung verschwinden. (Vgl. auch die Arbeit von A. Dumanski und Mitarbeiter[1]): Die Komplexbildung als ein Zwischenstadium bei der Synthese eines Kolloidteilchens.)

[1]) *Koll.-Ztschr.* **38** (1926), 208.

Jena, *Chemisches Laboratorium der Universität, im November 1926.*

Bei der Redaktion eingegangen am 27. November 1926.

Kolloidsynthesen mit Hilfe von Zinn(II)-chlorid.

Von A. Gutbier† und Berta Ottenstein[1])

II. Mitteilung: Über Selen- und Tellur-Zinn(IV)-oxydhydratpurpur.

(Experimentell bearbeitet gemeinsam mit E. Kessler.)

A. Selen-Zinn(IV)-oxydhydratpurpur.

Seit langem ist bekannt, daß Zinn(II)-chlorid in Gegenwart von Salzsäure oder auch von Schwefelsäure auf selenige Säure unter Bildung eines roten Niederschlags einwirkt. Die Reaktion ist früher in verschiedenen Lehrbüchern zum Nachweis von Selen empfohlen, aber, soweit wir die einschlägige Literatur kennen, noch niemals untersucht worden. Man hat den roten Niederschlag als Selen angesprochen, sich aber nicht vergewissert, ob er nicht etwa, wie andere, mit Hilfe von Zinn(II)-chlorid hervorgerufene Abscheidungen eine Zinnverbindung enthält. Wenn das der Fall ist, so war vorauszusehen, daß die rote Fällung entsprechend dem Cassius'schen Goldpurpur, Wöhler's Platinpurpur, dem vorstehend beschriebenen Palladium-Zinnpurpur und anderen derartigen Präparaten[2]) interessante kolloidchemische Eigenschaften aufweisen würde. Es erschien uns notwendig, die Reaktion eingehender studieren zu lassen. Die von E. Kessler durchgeführte Arbeit[3]), deren hauptsächlichste Ergebnisse wir im folgenden kurz zusammenfassen, hat gezeigt, daß der rote Niederschlag in der Tat nicht etwa aus Selen allein besteht, sondern unter allen Umständen zinnhaltig ist und eine Adsorptionsverbindung von kolloidem Selen an Zinn(IV)-oxydhydrat darstellt, also durchaus ein Analogon jener Purpure ist, die wir soeben genannt haben.[4])

Es ergab sich, daß, wie im experimentellen Teil näher dargelegt wird, verwertbare Selen-Zinnpurpure innerhalb eines verhältnis-

---

[1]) Diese Arbeit lag bei dem Tode von A. Gutbier zum Druck vorbereitet vor und wurde von mir noch ergänzt. B. Ottenstein.

[2]) *A.* **301** (1898), 361; *Kolloid-Z.* **7** (1910), 243; A. Lottermoser, Anorg. Kolloide. Stuttgart 1901. S. 53; *Z. anorg. Chem.* **160** (1927), 27.

[3]) Inaug.-Diss. Jena 1926.

[4]) Bezüglich der Nomenklatur der Purpure vgl. Palladium-Zinnpurpur, I. Mitteilung; *Z. anorg. Chem.* **160** (1927), 27.

mäßig recht weiten Konzentrationsbereichs aus Selen(IV)-oxyd und Zinn(II)-chlorid gewonnen werden können. Die Reaktion tritt in höher konzentrierten Flüssigkeiten wohl mit größerer Anfangsgeschwindigkeit ein, als in stärker verdünnten, läuft aber in letzteren insofern doch mit größerer Endgeschwindigkeit ab, als die über den Niederschlägen stehenden Flüssigkeiten bei niederen Konzentrationen schneller frei von Selen- und Zinnverbindungen werden, als bei höheren. Immer entsteht, wenn Selen(IV)-oxyd und Zinn(II)-chlorid unter geeigneten Bedingungen in Lösung zusammentreffen, in der Flüssigkeit eine milchigweiße Wolke, die innerhalb einiger weniger Minuten gelb wird. Wir konnten nachweisen, daß es sich dabei um die Bildung von Zinn(IV)-oxydhydrat handelt, das vorübergehend koaguliert und die weiße Trübung hervorruft, dann aber die gleichzeitig unter der Einwirkung von Zinn(II)-chlorid gebildeten Selenkeime adsorbiert und durch sie gelb angefärbt wird.[1]) Klar wurde erkannt, daß es für die Beständigkeit und Peptisierbarkeit der Präparate von ausschlaggebender Bedeutung ist, daß das Reduktionsmittel schon vorbereitetes, als schützendes Agens wirkendes Zinn(IV)-oxydhydrat am besten in kolloider Form enthält; das läßt sich natürlich am einfachsten durch Hydrolyse herbeiführen und diese läßt sich bequem durch geeignete Verdünnung mit Wasser bewirken. Andererseits ist der Eintritt und der Verlauf der Reaktion abhängig von dem Gehalt der Flüssigkeit an jener Verbindung und von dem Gehalt an Salzsäure; denn höhere Salzsäurekonzentration bewirkt sofortige Ausflockung, geringere dagegen Lösung (Peptisation). Die zunächst trübe Flüssigkeit wird sogleich klar durchsichtig, wenn man sie einige Zeit lang rührt, und färbt sich allmählich rot, indem sich nunmehr weiter unter dem Einfluß des Reduktionsmittels und Anlagerung neuer Selenkeime die weniger disperse rote Form von kolloidem Selen bildet. Es ist sehr beachtenswert, daß bei allen unseren zahlreichen Versuchen nicht ein einziges Mal die Bildung blaustichig roter Präparate beobachtet worden ist, jener Modifikation, die bei Verwendung anderer Reduktionsmittel auch in Gegenwart schützender Komponenten immer wieder angetroffen wird und den beginnenden Zerfall des kolloiden Systems geradezu signalisiert. Überhaupt haben wir in keinem Falle, selbst nicht unter dem Einfluß von koagulierend wirkenden Elektrolytlösungen eine Verfärbung der Präparate, sei es nach Blau, sei es nach Grau, feststellen können.

[1]) Bekanntlich ist kolloides Selen in hoch disperser Form gelb. A. Gutbier, *Kolloid-Z.* **4** (1909), 260; *Z. anorg. Chem.* **32** (1902), 106.

Wenn man nun die Reaktionsgemische weiter ruhig stehen läßt, scheidet sich, bei den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen etwa nach 24 Stunden beginnend, sehr langsam ein roter Niederschlag ab. Die Flüssigkeiten werden im Verlauf einiger Tage vollkommen klar und farblos, und enthalten schließlich, wenn man sich an unsere Vorschriften hält, weder Selen-, noch Zinnverbindungen mehr. Man kann die Niederschläge bequem mit Wasser dekantieren, auf dem Filter weitgehend chlorfrei waschen, und erhält dabei Präparate, die, solange sie noch frisch sind, durch Ammoniak oder durch Salzsäure leicht und meist vollständig peptisiert werden und dazu typisch rote kolloide Selenlösungen zurückbilden, die durch große Beständigkeit ausgezeichnet sind.

Bringt man die primären Flüssigkeiten, noch ehe die Abscheidung der Niederschläge erfolgt ist, in den Schnelldialysator[1]), so flocken sie ziemlich bald aus. Nach etwa 72 Stunden war bei 5 Liter Wasser pro Stunde und 100 Umdrehungen in der Minute Chlor im Außenwasser nicht mehr nachweisbar. Spuren von Chlor sind aber bei den Gelen auch dann immer noch enthalten, wie man bei der Prüfung der Flocken nach der Methode von E. Jordis[2]) leicht feststellen kann.[3]) Alle unsere Untersuchungen sind mit derart gereinigten Präparaten durchgeführt worden.

Zur Peptisation der Gele ist Ammoniak am besten geeignet. Schüttelt man die frisch aus dem Dialysator genommenen Flocken z. B. mit Ammoniakwasser, so gehen sie mit der Zeit und meist rückstandslos in das Sol über; schneller natürlich, wenn man sie mit konzentriertem Ammoniak durchfeuchtet, einige Zeit stehen läßt und dann Wasser hinzufügt. Die Lebensdauer der so bereiteten, prächtig roten Flüssigkeiten beträgt mehrere Wochen. Mit Salzsäure lassen sich dagegen nur ganz frische Gele peptisieren; solche Sole sind nur durchschnittlich zwei Tage haltbar.

Die Flüssigkeiten weisen Tyndalleffekt und lebhafte Brown'sche Bewegung auf; unter dem Ultramikroskop sieht man Submikronen von verschiedener Größe. Die mit Ammoniak erhaltenen Sole wandern unter dem Einfluß von 110 Volt im Coehn'schen Apparat zur Anode, besitzen eine von Wasser kaum verschiedene

---

[1]) *Ber.* **55** (1922), 1518.

[2]) *J. prakt. Chem.* (2) **81**; R. Zsigmondy und Heyer, *Z. anorg. Chem.* **68** (1910), 169.

[3]) So wurden z. B. in einem Präparat, dessen Gehalt an Selen = 0,0858 g und an Zinn(IV)-oxyd = 0,850 g betrug, 0,3 mg Cl gefunden.

Viscosität und werden durch Elektrolyte koaguliert. Es war interessant, festzustellen, daß die Elektrolytkoagulation sich ohne Veränderung der dispersen Farbe vollzieht, so daß also das anwesende Zinn(IV)-oxydhydrat sich in dem vorliegenden Fall als ein ganz ausgezeichnet wirkendes Schutzmittel erweist. Die treffliche Wirkung geht so weit, daß z. B. die mit Salzsäure ausgeflockten Präparate, nachdem man sie mit Wasser erschöpfend behandelt hatte, durch konzentrierten Ammoniak und Wasser sich rückstandslos wieder peptisieren lassen. Gegen Temperaturerhöhung sind die Flüssigkeiten ziemlich empfindlich, dagegen unempfindlich gegen Temperaturerniedrigung. So konnten z. B. sowohl primäre, als auch durch Peptisation mit Ammoniak erhaltene Flüssigkeiten in Eis-NaCl-Mischung vollständig zum Gefrieren gebracht und dann bei Zimmertemperatur rückstandslos wieder aufgetaut werden, ohne daß eine Farbenveränderung zu konstatieren war.

Besondere Schwierigkeiten bereitete die analytische Untersuchung. Die Bestimmungen gelangen schließlich in der im experimentellen Teile beschriebenen Art und Weise, als man potentiometrische Methoden heranzog, und lehrten, daß Selen und Zinn(IV)-oxydhydrat in den Präparaten in keinem stöchiometrischen Verhältnis zueinander stehen.

Daß es sich bei den Systemen tatsächlich um kolloide Adsorptionsverbindungen handelt, wurde außerdem noch bewiesen dadurch, daß die Synthese durchaus gleichartiger Produkte aus fertigem kolloiden Selen und kolloidem Zinn(IV)-oxydhydrat und eine zweite Synthese von Selen-Zinnpurpur durch Reduktion von Selen(IV)-oxyd mit Hydrazinhydrat in Gegenwart von kolloidem Zinn(IV)-oxydhydrat gelang.

Experimenteller Teil.

Das Selen(IV)-oxyd wurde nach den in unserem Laboratorium ausgearbeiteten Vorschriften aus Selen (Kahlbaum) bereitet und im neuen Sublimationsapparat[1]) gereinigt. Die wäßrige Lösung der schneeweißen Kriställchen, die als Ausgangsflüssigkeit diente, enthielt, wie wir mit Hilfe von Hydrazinsulfat feststellten[2]), im Liter 19,718 g Selen(IV)-oxyd, war also 0,1773molar. Sie wurde gewöhnlich vor der Verwendung noch mit Wasser im Verhältnis 1:4 verdünnt.

---

[1]) A. Gutbier und Th. Payer, *Chem. Z.* 1924, 807.

[2]) A. Gutbier, *Z. anorg. Chem.* 41 (1904), 29; *Kolloid-Z.* 32 (1923), 260.

Die Lösung des Reduktionsmittels wurde nach den bekannten Vorschriften von A. Gutbier und L. Birckenbach[1]) bereitet und aufs vierfache verdünnt. Die Ausgangsflüssigkeit enthielt in 100 cm^3 4,244 g Sn, war also 0,3575molar. Sie wurde ebenfalls meist vor der Verwendung noch mit Wasser 1:4 verdünnt. Der Reduktionswert dieser verdünnten Lösung wurde kurz vor dem Gebrauch mit n/0,01-Jodlösung[2]), Cl wie früher angegeben[3]), nach Volhard bestimmt, und der Gehalt in frisch bereiteten Lösungen[4]) aus der Differenz des gefundenen Gesamtchlorgehaltes und des an Zinn(II)-chlorid gebundenen Chlors berechnet, in älteren Lösungen die H'-Konzentration mit Hilfe der Gaskettenmethode festgesetzt.

Oben wurde schon darauf hingewiesen, daß nach dem vorliegenden Verfahren sich verwertbare Präparate von Selen-Zinnpurpur in einem verhältnismäßig recht großen Konzentrationsintervall bereiten lassen. So gelang es z. B. unmittelbar ausgehend von den soeben charakterisierten und entsprechend verdünnten Lösungen zu brauchbaren Ergebnissen zu gelangen, wenn die Reaktionsgemische enthielten:

Tabelle 1.

	cm^3 SeO_2	mg SeO_2	cm^3 $SnCl_2$	mg $SnCl_2$	neben mg $SnO_2 \cdot 2H_2O$	Millimol Se : SnO_2
1.	47,2	32,12	70	86,83	6,83	1 : 2,54
2.	35,4	24,10	70	86,83	6,83	1 : 3,38
3.	17,7	12,05	50	62,0	4,9	1 : 4,82
4.	35,4	24,10	100	124,0	9,8	1 : 6,08

Unter diesen Konzentrationsverhältnissen ist die Reaktion erst nach langer Zeit beendet, was daraus hervorgeht, daß Sole, die länger als 14 Tage gestanden hatten, bei der Hochdruckultrafiltration Filtrate lieferten, die selen- und zinnhaltig waren. Besonders bewährt hatte sich, die Reaktionsgemische in 2—3 Liter Wasser zu bringen. Auch hier entsteht zunächst eine milchig weiße Wolke von Zinn(IV)-oxydhydrat, die sich in oben geschilderter Weise nach kurzer Zeit gelb färbt. Die Flüssigkeit wird beim Rühren klar und durchsichtig,

[1]) A. Gutbier und L. Birckenbach, Maßanalyse, 4. Aufl., S. 108.

[2]) A. Gutbier und L. Birckenbach, Maßanalyse, 4. Aufl., S. 162.

[3]) A. Gutbier und B. Ottenstein, *Z. anorg. Chem.* **160** (1927), 27.

[4]) In frisch bereiteten Lösungen ist anzunehmen, daß wenig chlorhaltige Hydrolysenprodukte (vgl. P. Pfeiffer, *Ber.* **38** [1905], 2466) vorhanden sind und daß daher der errechnete Wert für die freie Salzsäure dem tatsächlichen Gehalt sehr nahe kommt.

ihre Farbe geht allmählich in Rot über und nach 24 Stunden beginnt langsam ein roter Niederschlag auszufallen. Nach 3—5 Tagen ist die Flüssigkeit vollkommen klar und durchsichtig und enthält meist weder Selen, noch Zinn. Der Niederschlag wird dekantiert, mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat mit Silberion nicht mehr reagiert. Dann ist er durch Ammoniak vollständig peptisierbar.

Der Fällungswert von Elektrolyten war z. B. bei einem mit Ammoniak peptisierten Sol mit 0,1316 g Selen und 0,793 g Zinn(IV)-oxydhydrat im Liter:

	KCl	K_2SO_4	$BaCl_2$	$MgSO_4$
Millimol im Liter	130,4	130,4	0,192	0,192

Bei der Koagulation tritt keine Farbenveränderung auf. Mit Kaliumchlorid ausgeflocktes Material kann nach vollständigem Auswaschen mit Ammoniak wieder peptisiert werden.

Um die Präparate analysieren zu können, sind viele Versuche angestellt worden. Schließlich hat folgendes Verfahren zum Ziele geführt:

Abgewogene Mengen der exsiccatortrockenen Substanz wurden zur Zinnbestimmung auf dem Wasserbade mit konzentrierter Salpetersäure abgeraucht; hierbei geht bekanntlich schon etwas Selen(IV)-oxyd mit fort.[1]) Der schließlich weiße trockene Rückstand wurde vor dem Gebläse erhitzt bis zur Gewichtskonstanz, so das gesamte Selen(IV)-oxyd verflüchtigt und Zinn(IV)-oxyd gewogen.

Zur Selen(IV)-oxydbestimmung wurde die potentiometrische Methode mit Titan(III)-chlorid nach Willard[2]) benutzt. Das Titan(III)-chlorid war gegen Eisen(III)-chlorid eingestellt.[3]) Die Substanz wurde zur Analyse so vorbereitet, daß man sie mit verdünnter Schwefelsäure eindampfte, bis sie gelöst war, und der schließlich farblosen Flüssigkeit weiße Nebel entwichen, die erkaltete Masse mit 10 cm^3 konzentrierter Salzsäure und einer gesättigten Chlornatriumlösung versetzt und durch ausgekochtes Wasser auf 100 cm^3 verdünnt. Die Titration wurde unter Rühren und in Kohlensäureatmosphäre vorgenommen. Die Apparatur war nach den Angaben von E. Müller[4]) und einigen von E. Zintl[5]) vorgeschlagenen Verbesserungen zusammengestellt.

---

[1]) B. Rathke, *Journ. prakt. Chem.* **108** (1869), 225; I. Janeck und I. Meyer, *Z. anorg. Chem.* **83** (1913) 66; A. Gutbier und F. Engeroff, *Kolloid-Z.* **15** (1914), 93.

[2]) H. H. Willard und F. Fenwick, *C.* **1924, I, 301.**

[3]) A. Gutbier, Maßanalyse, S. 109.

[4]) E. Müller, Elektrometr. Maßanalyse, 3. Aufl., S. 68.

[5]) E. Zintl, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **139** (1925), 397.

Zur Wasserbestimmung wurde der exsiccatortrockene Selen-Zinnpurpur in ein Porzellanschiffchen eingewogen und im CO_2-Strom auf 700—800° erhitzt und das dabei entweichende Wasser in einem Chlorcalciumrohr aufgefangen und gewogen.

In Tabelle 2 haben wir einige Analysenergebnisse der exsiccatortrockenen Präparate zusammengestellt:

Tabelle 2.

Purpur Nr.	% H_2O	% Se	% Sn	At. Se : SnO_2
1	10,67	14,48 (13,73)	58,82	1 : 2,77
2	12,31	11,43 (10,60)	60,31	1 : 3,171
3	12,1	8,75 (9,48)	61,43	1 : 4,49
Synth. Purpur	18,87	9,83 (10,57)	61,40	1 : 4,01

Die in Klammern angegebenen Zahlen bedeuten Kontrollanalysen.

Zur Synthese des Purpurs wurde kolloides, mit Ammoniak peptisiertes Zinn(IV)-oxydhydrat, dargestellt nach R. Zsigmondy[1]), mit wechselnden Mengen von kolloidem Selen nach A. Gutbier[2]) vermischt und die so resultierenden prächtig roten, haltbaren Systeme analysiert und charakterisiert. So zeigte z. B. ein Sol, das aus 50 cm³ Zinn(IV)-oxydhydrat, enthaltend 0,646% Zinn, und 300 cm³ Selensol, enthaltend 0,011% Selen, bereitet war, unter dem Einfluß des elektrischen Stromes eine Wanderung der dispersen Phase nach der Anode. Die mit n-KCl koagulierten und mit Wasser gründlich ausgewaschenen, sowie die durch Kochen erhaltenen, noch feuchten Flocken waren mit einigen Tropfen konzentriertem Ammoniak und nachfolgendem Verdünnen vollkommen reversibel.

B. Tellur-Zinn(IV)-oxydhydratpurpur.

Im Hinblick auf die beschriebenen Zinnpurpurverbindungen war es sehr wahrscheinlich, daß auch die von G. Pellini[3]) bei der Reduktion von Tellur(IV)-oxydlösungen mit Zinn(II)-chlorid in verdünnter Lösung beobachtete Braunfärbung durch die Bildung einer kolloiden Adsorptionsverbindung von Tellur an Zinn(IV)-oxydhydrat bedingt war, und diese Annahme hat sich auf Grund einer von E. Kessler[4]) ausgeführten Experimentaluntersuchungen als richtig erwiesen.

---

[1]) R. Zsigmondy, *A.* **301** (1898).
[2]) A. Gutbier, *Z. anorg. Chem.* **32** (1902), 106.
[3]) G. Pellini, C. 1903, II, 1472.
[4]) Inaug.-Diss, Jena 1926.

Die zur Reduktion verwendeten Zinn(II)-chloridlösungen waren in der früher beschriebenen Weise hergestellt und aufs genaueste analysiert. Reinste Tellursäure[1]) diente als Ausgangslösung einer Tellurverbindung.

Die nach dem Vermischen von einem Volumteil einer 0,52%igen Tellursäurelösung mit 6—7 Volumteilen einer 1,334% Zinn (auf 1 Mol Tellursäure 4—5 Mol Zinn) enthaltenden Reduktionsflüssigkeit nach einstündigem Stehen auf dem Wasserbad beobachtete schwache Braunfärbung nahm im Laufe von 4—5 Stunden an Intensität zu — die Systeme waren schließlich von rehbrauner Farbe mit petroleumartigem Oberflächenschimmer — bis nach mehrtägigem Stehen bei Zimmertemperatur ein schwarzbrauner Niederschlag sich absetzte, der stark zur Aufoxydation neigte — kenntlich an der im weiteren Verlauf auftretenden weißen Farbe — und der dann einwandfrei Tellur(IV)-oxyd enthielt.

Die Bildung des schwarzbraunen Niederschlages verläuft schneller beim Erhitzen und beim Verdünnen mit Wasser auf etwa das Dreifache, wobei dann die überstehende Flüssigkeit farblos und nahezu frei von Zinn- und Tellurverbindungen wird. Auch der Einfluß der Salzsäure war wieder bemerkenswert. Ließ man die Reaktion in Gegenwart von wenig konzentrierter Salzsäure, ohne vorangehende Verdünnung mit Wasser, bei 60° vor sich gehen, so entstand eine blaue kolloide Lösung, die im Verlauf von 3—4 Stunden dichte schwarze Flocken absetzte, in Gegenwart von sehr geringen Mengen an verdünnter Salzsäure dagegen entstanden unter gleichen Bedingungen beständige braune Sole.

Diese Beobachtung läßt sich aus der im Vergleich zum Selen-Zinnpurpur auffallend großen Empfindlichkeit gegen Salzsäure und gegen andere Elektrolyte erklären. So betrugen z. B. die Fällungswerte bei einem 7,6467 g Sn und 0,715 g Te enthaltenden Tellur-Zinnpurpur für

	HCl	KCl	K_2SO_4	$BaCl_2$	$MgSO_4$
Millimol im Liter	0,6686	0,4457	0,3343	0,0669	0,0669

Dagegen stimmten die Präparate, die unter verschiedenen Bedingungen und wechselnden Mengenverhältnissen der Ausgangslösungen gewonnen und auch — wie sich analytisch nachweisen ließ auf Grund einer von Th. Bailey[2]) beschriebenen Trennungsmethode von Zinn und Tellur — von wechselnder Zusammensetzung waren,

[1]) A. Gutbier, *Z. anorg. Chem.* **32** (1902), 96.

[2]) Th. Bailey, *J.* 1886, 1950.

siehe Tabelle 3, nach weitgehender Reinigung im Schnelldialysator[1]) in ihrem Verhalten gegen Ammoniak und ihren sonstigen kolloid-chemischen Eigenschaften, wie Wanderungssinn usw., mit den früher beschriebenen Purpurverbindungen weitgehend überein, so daß von einer genaueren Beschreibung abgesehen und auf die Inaug.-Dissert. von E. Kessler verwiesen wird.

Tabelle 3.

Purpur Nr.	% H_2O	% Te	% Sn	At. Te : SnO_2
1	10,6	15,74 (15,64)	57,7 (57,4)	1 : 3,94
2	11,9	11,21 (11,85)	59,6 (59,5)	1 : 5,81
3	11,98	9,86 (9,65)	61,4 (61,2)	1 : 6,75
Synth. Purpur	11,7	10,21 (10,55)	61,4 (61,4)	1 : 6,30

Auch die aus kolloidem Tellur nach A. Gutbier[2]) und kolloidem Zinn(IV)-oxydhydrat synthetisch gewonnenen Systeme erbrachten auf Grund ihres Aussehens, ihrer Zusammensetzung und ihres physikalisch-chemischen Verhaltens wiederum den Beweis, daß auch der Tellur-Zinnpurpur in die Reihe der kolloiden Adsorptionsverbindungen einzuordnen ist.

---

[1]) Die Dialyse wurde unter Zusatz geringer Mengen Ammoniak ausgeführt zur Befreiung und Reinigung von den bei der Reoxydation entstehenden Tellur-(IV)-oxyd, das auf diese Weise als Ammonsalz durch die Dialyse entfernt werden konnte.

[2]) A. Gutbier, *Z. anorg. Chem.* **32** (1902), 51ff.

Jena, *Chemisches Laboratorium der Universität, November 1926.*

Bei der Redaktion eingegangen am 27. November 1926.

Über die Chloride des zweiwertigen Molybdäns, Wolframs und Tantals.

V. Mitteilung.[1])

3-Tantal-6-chlorid oder Tantal-3-chlorid?

Bemerkungen zu der Arbeit von RUFF und THOMAS „Derivate des Tantal-3-chlorids.“[2])

Von KURT LINDNER.

Da sowohl mein früherer Mitarbeiter, Herr HELLMUT FEIT, als auch ich zu einer erneuten experimentellen Bearbeitung der Halogenverbindungen des niederwertigen Tantals weder Zeit noch Gelegenheit fanden, haben wir zunächst davon abgesehen, zu der Erwiderung der Herren RUFF und THOMAS auf unsere Arbeit „Die Derivate des 3-Tantal-6-chlorides“[3]) Stellung zu nehmen. In ihrer vor mehr als Jahresfrist erschienenen Veröffentlichung haben RUFF und THOMAS (im folgenden: R. und T.) festgestellt, daß das Tantal in unseren Verbindungen nicht in zwei-, sondern dreiwertiger Form vorliegt, und weiter die Frage aufgeworfen, ob ich mich nicht ähnlich wie beim niederwertigen Tantal auch in den mit meinen Mitarbeitern ausgeführten Untersuchungen über die Halogenverbindungen des zweiwertigen Molybdäns und Wolframs[4]) hinsichtlich der Wertigkeit dieser Elemente getäuscht habe. Eine Bemerkung von R. und T. ließ darauf schließen, daß sie diesbezügliche Untersuchungen eingeleitet haben. Sie stellten sogar eine baldige Beantwortung der Frage in Aussicht.

Da nun eine solche bisher nicht erfolgt ist, und begründete Zweifel an der Zweiwertigkeit der Metalle in den genannten Verbindungsreihen nicht nur auf Grund meiner, sondern auch auf Grund älterer Arbeiten von BLOMSTRAND[5]), ATTERBERG[6]), LIECHTI und

[1]) IV. Mitteilung vgl. *Z. anorg. u. allg. Chem.* **140** (1924), 357.

[2]) *Z. anorg. u. allg Chem.* **148** (1925), 19.

[3]) Vgl. III. Mitteilung dieser Reihe *Z. anorg. u. allg. Chem.* **137** (1924), 66.

[4]) *Ber.* **55** (1922), 1458 und *Z. anorg. u. allg. Chem.* **130** (1923), 209; **140** (1924), 357; **142** (1925), 179.

[5]) *J. prakt. Chem.* **71** (1857), 449; **77** (1859), 88; **82** (1861), 433.

[6]) Diss. Upsala 1872 und *J-Ber.* 1872, 260.

KEMPE[1]), ROSENHEIM und KOHN[2]), KOPPEL[3]) und schließlich HILL[4]) nicht bestehen, so erscheint es mir angezeigt, nunmehr auf die Ausführungen von R. und T. gegen unsere das 3-Tantal-6-chlorid betreffende Mitteilung einzugehen und die darin aufgestellten Behauptungen R. und T.'s zu entkräften. Diese Mitteilung erfolgt mit dem Einverständnis des Herrn FEIT, der die unserer früheren Arbeit zugrunde liegenden experimentellen Untersuchungen durchgeführt hat.

Wir erhielten das von uns als „Chlorosäure" erkannte Derivat des zweiwertigen Tantals

$$H[Ta_3Cl_7 \cdot H_2O] \cdot 3\,H_2O$$

durch Reduktion des Tantalpentachlorids mit Bleipulver bei 600° und nachfolgendes Auslaugen des Reaktionsprodukts mit starker Salzsäure. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die tiefgrünen salzsauren Lösungen fällt die Verbindung in gut kristallisierter Form aus. Die angegebene Konstitution wurde durch Analyse, Bestimmung von Komplex- und Kristallwasser, Feststellung der nicht ionogenen Beschaffenheit der Chloratome, sowie durch Wertigkeitsbestimmungen belegt. R. u. T. stellen die Verbindung auf eine sehr ähnliche Weise dar und schreiben ihr ebenfalls auf Grund von Analyse und Wertigkeitsbestimmungen die Formel:

$$Ta_3Cl_7O \cdot 3\,H_2O,$$

also die eines Oxychlorids des dreiwertigen Tantals zu. Auf Grund dieser wenigen experimentellen Unterlagen und einiger theoretischer Erörterungen geben R. u. T. auch einem Teil weiterer von uns dargestellter und eingehend untersuchter Verbindungen Formeln, die der angeblichen Dreiwertigkeit des Tantals in dieser Verbindungsreihe gerecht werden sollen.

Ich stelle zunächst unsere wie R. u. T.'s Formulierungen nachfolgend gegenüber und kennzeichne gleichzeitig ihren Charakter.

	L. und F.	R. und T.
1.	$H[Ta_3Cl_7 \cdot H_2O] \cdot 3\,H_2O$ Aquo-Chlorosäure	$Ta_3Cl_7O \cdot 3\,H_2O$ Oxychlorid.
2.	$(C_5H_5N)_2H_2[Ta_3Cl_8] \cdot 3\,H_2O$ Py-salz einer Chlorosäure	$(Ta_3Cl_8)_2O \cdot 6\,H_2O \cdot (C_5H_5N)_4$ Ammin eines Oxychlorids.
3.	$(C_5H_5N)H[Ta_3Cl_7 \cdot (C_5H_5N)]$ Py-salz einer Ammino-Chlorosäure	$Ta_3Cl_7O \cdot (C_5H_5N)_2$ Ammin eines Oxychlorids.
4.	$(C_5H_5N)H_3[Ta_3Cl_9]$ Saures Py-salz einer Chlorosäure.	$Ta_3Cl_9 \cdot (C_5H_5N)$ Ammin eines Chlorids.

[1]) *Ann. Chem.* **169** (1873), 354.
[2]) *Z. anorg. Chem.* **66** (1910), 1.
[3]) *Z. anorg. Chem.* **77** (1912), 289.
[4]) *J. Am. Chem. Soc.* **38** (1917), 2383.

Die von uns gegebenen Formulierungen der komplexen Kerne entsprechen fast genau denen der wohl zur Genüge bewiesenen Halogenverbindungen des zweiwertigen Molybdäns.

Diese Analogie, die also nicht nur, wie R. und T. anzunehmen scheinen, die Chlorosäure, sondern die ganze Reihe betrifft, ist ein starker indirekter Beweis dafür, daß die Tantalverbindungen das Element in zwei- und nicht in dreiwertiger Form enthalten. Die von R. u. T. aufgestellten Formeln finden hingegen in der Literatur der mehrkernigen Komplexverbindungen der Metalle aus der 5. und 6. Reihe des periodischen Systems keine Analoga vor.

Sehr gegen die Formulierungen von R. u. T. sprechen außerdem die Entstehungsweise und das Verhalten der von uns dargestellten Verbindungen.

1. $H[Ta_3^{II}Cl_7 \cdot H_2O] \cdot 3H_2O$ bzw. $Ta_3^{III}Cl_7O \cdot 3H_2O$

wurde aus stark salzsauren Lösungen gewonnen. Es ist doch wohl viel wahrscheinlicher, daß unter dieser Bedingung eine Chlorosäure oder mit anderer Bezeichnungsweise ein saures Salz entsteht als das von R. u. T. angenommene basische Chlorid.

2. $(C_5H_5N)_2H_2[Ta_3^{II}Cl_8] \cdot 3H_2O$ bzw. $(Ta_3^{III}Cl_8)_2O \cdot 6H_2O \cdot (C_5H_5N)_4$.

Ist die Zusammensetzung der vorerwähnten Verbindung nach R. u. T. unwahrscheinlich, so erscheint ihre Formulierung dieses Salzes als Ammin geradezu unmöglich. Es ist kaum anzunehmen, daß ein amminartiges Pyridinadditionsprodukt aus Lösungen mit beträchtlichem Salzsäureüberschuß zu erhalten ist. Berücksichtigt man weiter, daß die Verbindung ihren Wassergehalt bereits bei 140° C restlos und ohne Zersetzung verliert (ber. 5,20% H_2O; verloren 5,15% H_2O), so wird der R. u. T.'schen Schreibweise jede Grundlage entzogen, da ein O-Atom des Ta^{III}-Oxychlorids in dem wasserfreien Produkt nicht mehr vorhanden ist. Die Verbindung

$$(C_5H_5N)_2H[Ta_3Cl_8]$$

läßt sich valenzchemisch überhaupt nur durch die Zweiwertigkeit des Tantals erklären.

3. $(C_5H_5N)H[Ta_3^{II}Cl_7(C_5H_5N)]$ bzw. $Ta_3^{III}Cl_7O(C_5H_5N)$.

Die Darstellungsweise dieser Verbindungen aus Lösungen mit starkem Pyridinüberschuß macht ihren amminartigen Charakter wahrscheinlich. Sowohl unsere Formulierung als Ammino-Chlorosäure wie auch diejenige R. u. T.'s wird dieser Tatsache gerecht.

4. $(C_5H_5N)H_3[Ta_3^{II}Cl_9]$ bzw. $(Ta_3^{III}Cl_9)\cdot C_5H_5N$.

Hier gilt das unter 2 gesagte in verstärktem Maße. Dieses Salz entsteht aus salzsäuregesättigten Lösungen, so daß schon aus diesem Grunde die Amminformel R. u. T.'s abzulehnen ist. Über die von uns beobachteten Tatsachen, daß sich diese Verbindung bei 290° genau wie die analog gebauten Mo^{II}- und W^{II}-Derivate, thermisch gemäß:

$$(C_5H_5N)H_3[Ta_3Cl_9] \longrightarrow (C_5H_5N)[Ta_3Cl_7] + 2\,HCl$$

zerlegen läßt und unter Abspaltung von 2 Molen Salzsäure in das einwandfrei analysierte Pyridiniumsalz einer wasserfreien Chlorosäure $H[Ta_3Cl_7]$ übergeht, gehen R. u. T. ohne ein Wort hinweg. Eine Deutung dieser wasserfreien Verbindung als Derivat des Ta^{III} wäre ihnen auch nicht möglich gewesen.

Die Existenz der Salze $(C_5H_5N)_2H_2[Ta_3Cl_8]$, $(C_5H_5N)\cdot H[Ta_3Cl_7]$, der entsprechenden bromsubstituierten Verbindung $(C_5H_5N)H[Ta_3Cl_6Br]$ und schließlich der leicht wasserfrei zu erhaltenden Sulfatosäure $H_2[Ta_3Cl_6(SO_4)]$ — R. u. T. ignorieren alle diese Derivate — die Unwahrscheinlichkeit des Entstehens von Amminen aus stark sauren Lösungen lassen wohl schwerwiegende Bedenken gegen die Formeln R. u. T.'s berechtigt erscheinen. Wie steht es nun mit den weiteren Beweisen gegen die Zweiwertigkeit des Tantals?

Zunächst gehen R. u. T. davon aus, daß unsere Chlorosäure ihrer Entstehungsgeschichte nach Ta^{III} enthalten muß. Einen Beweis liefern sie hierdurch natürlich nicht, zumal die zugrunde liegenden grünen Lösungen der Reduktionsprodukte auf Grund unserer Analysen das Tantal in zweiwertiger Form enthielten. Hierzu kommt noch, daß wir Reduktionstemperaturen von etwa 600° anwandten, bei denen sogar nach den Angaben R. u. T.'s in ihrer Mitteilung": Die Reduktion des Tantalpentachlorids"[1]) das Chlorid des zweiwertigen Elements entstehen soll. Die Einwirkung von Salzsäure auf das Ta^{II}-Chlorid haben R. u. T. aber offenbar gar nicht untersucht, so daß ihre Behauptung, die Verbindung könne sich nur vom Ta^{III}-Chlorid ableiten, völlig unbewiesen ist. Alle Folgerungen aus dieser Behauptung müssen also auf schwachen Füßen stehen.

Weiter halten R. u. T. merkwürdigerweise durch die Analysen unserer Chlorosäure die Dreiwertigkeit des Tantals in dieser Verbindung für erwiesen. Wir stellen die Mittelwerte aller, also

[1]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **148** (1925), 4.

R. u. T.'s und unserer Beobachtungen den beiden Formulierungen gegenüber:

	gef. Mittelwerte	Unsere Formel $HTa_3Cl_7 \cdot 4\,H_2O$	R. u. T.'s Formel $Ta_3Cl_7O \cdot 3\,H_2O$
Ta	62,7 %	62,9 %	63,2 %
Cl	28,5 %	28,7 %	28,9 %

Die Analysen sprechen in ihrer Gesamtheit also deutlich für unsere Formel.

Ferner ziehen R. u. T. als weiteres Beweismittel die feste Bindung des einen Mol H_2O, welches wir für stark komplex gebundenes Kernwasser halten, heran. Unsere Auffassung stützt sich auf das völlig analoge Verhalten der ganz entsprechend konstituierten Chlorosäuren des Mo^{II} und W^{II}, die gemeinsam mit der Tantalchlorosäure sich als typische Aquo-Chlorosäuren von der allgemeinen Zusammensetzung

$$H[Me^{II}_3Cl_7(H_2O)] \cdot aq$$

vorstellten. Wie an anderer Stelle gezeigt werden soll, gehört das 1 Mol H_2O zum komplexen Anion dieser Säuren und ist ohne Zerstörung des Komplexes nicht zu entfernen. Die Erscheinung, daß ein integrierender Bestandteil eines Komplexes sich ohne Zerfall desselben nicht entfernen läßt, ist in der Chemie der komplexen Verbindungen so überaus häufig, daß daraus im vorliegenden Falle die Fehlerhaftigkeit unserer Konstitutionsformeln für die Chlorosäure keinesfalls begründet werden kann.

Das stärkste Argument für die Feststellungen R. u. T.'s liefern die Wertigkeitsbestimmungen. Unsere Bestimmungen sind falsch, die Bestimmungen R. u. T.'s, nach ihrer eigenen Auffassung wenigstens, unantastbar. Ich bin also gezwungen, auf diese Frage etwas näher einzugehen.

Zunächst prüften wir die Wertigkeit unserer Verbindungen mittels Oxydation mit ammoniakalischer Silbernitratlösung. Die Bestimmungen ergaben Wertigkeiten des Tantals in der Chlorosäure von 2,22 und 2,23. Ich berichtete über diese Methode in der 1. Mitteilung über die vorliegende Reihe.[1]) Kurze Zeit nach dieser Mitteilung veröffentlichte Olsson Collenberg eine Arbeit[2]), die sich eingehend mit dieser Bestimmungsmethode befaßt. Er stellte, wie R. u. T. besonders hervorheben, fest, daß bei den Wolframbronzen leicht zu niedrige Werte für die Wertigkeit und bei den kom-

[1]) *Ber.* **55** (1922), 1458.

[2]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **121** (1922), 281.

plexen Chloriden und Cyaniden des niederwertigen Molybdäns und Wolframs hingegen — und diese Feststellung ist für den vorliegenden Fall entscheidend — leicht zu hohe Werte für die Wertigkeit der Metalle erhalten wurden, insbesondere wenn das Erhitzen längere Zeit und über 100° geschah. Diese Beobachtung wurde z. B. bei der niederwertigen Molybdänverbindung $(NH_4)_2MoOCl_5$ gemacht. Wir mußten zur völligen Abscheidung von Silber und Tantalsäure 5 Stunden lang unter Druck erhitzen. Die Bedingung für „zu hohe Wertigkeit" nach COLLENBERG war also zweifellos gegeben. Wir haben uns nicht, wie R. u. T. behaupten, für die uns am besten passende Richtung entschieden, sondern die unseres Ermessens einzig mögliche Konsequenz aus den Bestimmungen COLLENBERG's gezogen.

Wir haben uns auch nicht, wie R. u. T. weiter behaupten, mit den genannten Werten zufrieden gegeben, sondern die Wertigkeit unserer niederwertigen Tantalverbindungen nach der bekannten Wertigkeitstitration mit Permanganat unter Zusatz von Mangansulfat, Phosphorsäure und Schwefelsäure kontrolliert. Es gelang uns genau wie R. u. T.[1]) durch vorsichtiges Austitrieren in der Hitze das gesamte Tantal zu rein weißer Tantalsäure zu oxydieren und befriedigend übereinstimmende Werte zu erhalten (1,93 und 2,09). Sowohl die schwefelsauren grünen Auszüge des Reduktionsprodukts, wie die Analysen des dunkelroten sauren Pyridiniumsalzes $(C_5H_5N)\cdot H_3Ta_3Cl_9$ ergaben in befriedigender Übereinstimmung Zweiwertigkeit. Der Fall scheint also klar zu liegen.

Die Zweifel R. u. T.'s an der Brauchbarkeit der Permanganatmethode erscheinen aus zwei Gründen nicht berechtigt. Einmal geben R. u. T. selbst zu, daß bei sorgfältigem Arbeiten brauchbare Werte erhalten werden; ferner benutzen R. u. T, sogar Permanganat, um die nach ihrer neuesten Arbeitsweise (s. weiter unten) ausfallende mehr oder minder dunkel gefärbte Tantalsäure von letzten Resten niederwertiger Oxyde zu befreien. Es geht doch nicht an, ein und dieselbe Methode einmal in Zweifel zu ziehen, weil angeblich die ausfallende Tantalsäure noch dunkel also nicht fertig oxydiert ist, und dann diese Methode selbst zu benutzen, um ebenfalls auf anderem Wege erhaltene, noch dunkle Tantalsäure fertig zu oxydieren.

Die ausschlaggebende Stütze für die Dreiwertigkeit des Tantals in unseren Verbindungen glauben R. u. T. lediglich in zwei Wertig-

[1]) Vgl. *Ber.* **55** (1922), 1469; *Z. anorg. u. allg. Chem.* **148** (1925), 8 u. 9.

keitsbestimmungen gewonnen zu haben, die sie allein auf volumetrischem Wege durchführten. Die „Chlorosäure“ wurde durch Natronlauge in der Siedehitze zersetzt und der bei gleichzeitiger Oxydation entstehende Wasserstoff volumetrisch bestimmt. Die noch dunkel gefärbte Tantalsäure wurde mit Permanganat fertig oxydiert.

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß bereits MUTHMANN und NAGEL[1]) die gleiche Methode, offenbar mit besserem Erfolg zur Bestimmung der Wertigkeit der unseren Tantalderivaten sehr verwandten Verbindungen des zweiwertigen Molybdäns benutzt haben. Auch diese Autoren hatten mit der Schwierigkeit zu kämpfen, daß die Oxydation des Mo^{II} im alkalischen Medium nur unvollkommen ist und sahen sich infolgedessen gezwungen, in gleicher Weise wie R. u. T. die niederwertigen Oxydhydrate des Molybdäns mit Permanganat zu Ende zu titrieren.

Zweifellos birgt diese volumetrische Bestimmungsmethode recht beträchtliche Schwierigkeiten und Fehlerquellen auch apparativ in sich. Aus diesem Grunde möchte ich sie doch nicht ohne weiteres den titrimetrischen oder gravimetrischen Methoden als vertrauenswürdiger vorziehen. Bezeichnenderweise nehmen MUTHMANN und NAGEL trotz der Tatsache, daß die Wasserstoffentwicklung und der Permanganatverbrauch auf Zweiwertigkeit schließen ließen, eine heute allerdings längst als falsch erkannte Strukturformel für die Molybdänkomplexe an, in der das Element dreiwertig erscheint.

Das letzte Wort in dieser Wertigkeitsfrage ist wohl noch nicht gesprochen. Auf jeden Fall sei noch einmal zusammenfassend festgestellt, daß auch unter völliger Ausschaltung der sich widersprechenden Wertigkeitsbestimmungen begründete Zweifel an der Zweiwertigkeit des Tantals in der vorliegenden Verbindungsreihe nicht bestehen können. Die von R. u. T. angenommene Dreiwertigkeit ist mit der Struktur und dem Charakter der meisten Vertreter dieser Reihe keinesfalls in Einklang zu bringen.

---

[1]) *Ber.* **31** (1898), 2009.

Berlin N., *Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium.*
Oranienburg b. Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. November 1926.

Die Bestimmung der schwefligen Säure und ihrer Salze.

von Josef Bicskei.

Die jodometrische Bestimmung der schwefligen Säure beruht auf der folgenden Reaktion:

$$SO_2 + H_2O + 2J = 2HJ + SO_3.$$

Eine genaue Bestimmung im Sinne dieser Gleichung gelingt nur dann, wenn die schweflige Säure in einer äußerst verdünnten Lösung vorliegt (höchstens 0,04% SO_2-Gehalt) und eine abgemessene Jodlösung mit der schwefligen Säure bis zur Entfärbung titriert wird. Titriert man konzentriertere Lösungen der schwefligen Säure mit Jodlösung, so bekommt man schwankende Resultate. Diese Ungenauigkeiten haben nach verschiedenen Forschern mehrere Gründe. Die zwei wichtigsten sind darunter: 1. die Luftoxydation, 2. die Verdunstung des Schwefeldioxyds. Nachdem diese zwei großen Fehlerquellen keineswegs eliminiert werden können, haben C. Mayr und J. Peyfuss[1]) die schweflige Säure durch Oxydation mit Brom in statu nascendi, W. Manchot und F. Oberhauser[2]) durch Oxydation mit Brom–Salzsäure, bzw. mit einer Hypobromitlösung[3]) bestimmt.

In der Meinung, daß die Luftoxydation durch die Anwendung eines stärkeren Oxydationsmittels ausgeschaltet, oder wenigstens erheblich zurückgedrängt wird und die Verdunstung von Schwefeldioxyd durch die Alkalität der Lösung verhindert wird, habe ich die schweflige Säure durch Oxydation mit einer Natriumhypochloritlösung zu bestimmen versucht.

Zu diesem Zwecke wurde eine beiläufig $^1/_{10}$ n-Natriumhypochloritlösung bereitet, indem ich einen lebhaften Chlorgasstrom über n-Natronlauge 5—10 Minuten lang leitete. Darauf wurde die Lösung gut geschüttelt und in einem verschlossenen Kolben aufbewahrt. Nachdem die Natriumhypochloritlösung jodometrisch

---

[1]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **127** (1923), 123.
[2]) *Ber. chem. Ges.* **57** (1924), 29.
[3]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **139** (1924), 50.

auf eine $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung eingestellt war, habe ich durch Verdünnung eine Lösung der schwefligen Säure hergestellt, wovon 20 cm³ etwa 10 cm³ $^1/_{10}$ n-Jodlösung verbrauchten. Darauf wurden je 20 cm³ der Natriumhypochloritlösung in einen Erlenmeyerkolben gebracht und dazu 20 cm³ der verdünnten schwefligen Säure unter beständigem Umrühren einfließen gelassen. Der Überschuß an Natriumhypochloritlösung wurde jodometrisch bestimmt.

Tabelle 1.

Nr.	Angew. $^1/_{10}$ n-Natriumhypochloritlösung cm³	Zugegebene schweflige Säure cm³	Verbrauchte $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung cm³	Verbrauchte $^1/_{10}$ n-Natriumhypochloritlös. cm³
1	19,8	20	9,8	10
2	19,8	20	9,85	9,95
3	19,8	20	9,8	10
4	19,8	20	9,85	9,95

Zunächst wurde eine äußerst verdünnte Lösung der schwefligen Säure hergestellt und damit 10 cm³ einer $^1/_{10}$ n-Jodlösung bis zur Entfärbung titriert. Die verbrauchte Menge der schwefligen Säure wurde auch mit der Natriumhypochloritlösung oxydiert.

Tabelle 2.

Nr.	Oxydationsmittel		Zugegebene schweflige Säure	Verbrauchte $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung	Verbrauchte $^1/_{10}$ n-Natriumhypochloritlösung	Menge des Oxydationsmittels (bezogen auf Jod)	Fehler bezogen auf Jod
	$^1/_{10}$ n-Jodlösung cm³	$^1/_{10}$ n-Natriumhypochloritlösung cm³	cm³	cm³	cm³	g	g
5	10	—	120,6	—	—	0,1269	—
6	—	19,8	120,6	9,86	9,94	0,1262	− 0,0007
7	—	19,8	120,6	9,84	9,96	0,1264	− 0,0005

Nachdem die Übereinstimmung der Oxydationswerte der $^1/_{10}$ n-Jodlösung einerseits und der Natriumhypochloritlösung anderseits der schwefligen Säure gegenüber festgestellt wurde, habe ich noch einige Lösungen der schwefligen Säure, bzw. des Natriumsulfits von verschiedenen Konzentrationen mit einem Überschuß von Natriumhypochloritlösung oxydiert, nachdem der beiläufige Jodverbrauch ermittelt worden war.

Tabelle 3.

50 cm³ der schwefligen Säure = 9,8 cm³ $^1/_{10}$ n-Jodlösung.

Nr.	Angewandte $^1/_{10}$ n-Natriumhypochloritlös. cm³	Zugegebene schweflige Säure cm³	Verbrauchte $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung cm³	Verbrauchte $^1/_{10}$ n-Natriumhypochloritlös. cm³
8	19,6	50	9,85	9,75
9	19,6	50	9,80	9,80
10	19,6	50	9,85	9,75
11	19,6	50	9,85	9,75

Tabelle 4.

10 cm³ der schwefligen Säure = 6 cm³ $^1/_{10}$ n-Jodlösung.

12	19,6	20	7,57	12,03
13	19,6	20	7,50	12,10
14	19,6	20	7,57	12,03
15	19,6	20	7,57	12,03
16	16,6	20	7,50	12,10

Tabelle 5.

10 cm³ einer Natriumsulfitlösung = 8,4 cm³ $^1/_{10}$ n-Jodlösung.

17	19,6	10	11,20	8,40
18	19,6	10	11,20	8,40
19	19,6	10	11,11	8,49
20	19,6	10	11,16	8,44

Aus diesen Versuchsangaben ist ersichtlich, daß eine Natriumhypochloritlösung von bekanntem Jodwert zur Bestimmung der schwefligen Säure und ihrer Salze verwendet werden kann; die Methode ermöglicht die schweflige Säure bei jeder Konzentration zu bestimmen. Wahrscheinlich kann die Anwendung der Hypochloritlösung auch bei anderen quantitativen Bestimmungen große Dienste leisten. Die diesbezüglichen Arbeiten sind im Gange.

Budapest, *II. chem. Institut der königl. ungarischen Pázmány Péter Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 27. November 1926.

Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung.

Die Entropieänderung beim Schmelzen.

I. Mitteilung.

Die Abhängigkeit der Entropieänderung der Elemente von der Ordnungszahl.

Von E. Kordes.

Mit einer Figur im Text.

Holland Crompton[1]) hat vor einer Reihe von Jahren darauf hingewiesen, daß für eine Reihe von Metallen die atomare Schmelzwärme, dividiert durch die Schmelztemperatur in absoluter Zählung, sich nur wenig mit der Natur des Metalles ändert, indem der Wert zwischen 1,84—4,82 schwankt. Andererseits konnte P. Walden[2]) zeigen, daß dieser Quotient Q/T, wo Q die molekulare Schmelzwärme und T die absolute Schmelztemperatur bedeutet, die Entropieänderung beim Schmelzen, bei zahlreichen im flüssigen Zustande nicht assoziierten Verbindungen, besonders bei organischen, in ziemlich engen Grenzen von 12,5—14,8 konstant bleibt.

Mit der Größe der Entropieänderung beim Schmelzen beschäftigte sich eingehend eine Arbeit von G. Tammann[3]), in welcher er für eine große Anzahl verschiedener Stoffe die Entropieänderung in einer Tabelle zusammengestellt hat. Obgleich sich jenes statistische Material für die Walden'sche Regel wenig günstig erwies, indem von 157 nichtmetallischen Stoffen die Änderung der molekularen Entropie bei nur 37 zwischen die Grenzen von 12,0 bis 15,8 fiel, glaubte G. Tammann doch die Gültigkeit der Walden'schen Regel aufrechterhalten zu können. Die zu hohen oder zu niedrigen Werte wurden von ihm auf Dissoziation bzw. Assoziation der Verbindungen zurückgeführt. Die auffallende Stetigkeit in den Abweichungen, indem die Entropieänderung angefangen mit den nied-

[1]) *Chem. Ners.* 58 (1903), 237.
[2]) *Z. Elektrochem.* 14 (1908), 714.
[3]) *Z. phys. Chem.* 35, Heft 3.

rigen Werten der metallischen Elemente allmählich zu den Werten der Elektrolyte und weiter über den Wert von 12,0 bis 15,8 hinaus zu den großen Entropieänderungen hochmolekularer organischer und anorganischer Stoffe ansteigt, ist auch durch die Arbeit von G. TAMMANN noch nicht geklärt. G. TAMMANN hob an dieser Stelle nochmals die schon von H. CROMPTON gefundene Tatsache hervor, daß die Entropieänderung beim Schmelzen der Metalle unabhängig von deren Natur sei.

Im Zusammenhang mit anderen Untersuchungen sah sich Verfasser dieser Arbeit genötigt, speziell bei anorganischen Stoffen die Entropieänderung beim Schmelzen zu berücksichtigen. Hierbei fiel bald die große Inkonstanz der Größe dieses Quotienten auf. Infolgedessen wurde das hierfür in Betracht kommende, seit dem Erscheinen von G. TAMMANN's oben erwähnter Arbeit bedeutend erweiterte Material systematisch gesammelt. Die hierbei gefundenen Regelmäßigkeiten sollen in einer Reihe von Mitteilungen ausführlicher behandelt werden.

Die I. Mitteilung soll sich speziell mit der Entropieänderung beim Schmelzen von Elementen beschäftigen; denn bei dem fraglos sehr komplizierten Prozeß des Schmelzens bzw. des Kristallisierens ist es von Vorteil, wenn man in dieser Hinsicht vor allem das Verhalten der Elemente näher kennt. In späteren Mitteilungen soll dann die Entropieänderung beim Schmelzen von Verbindungen behandelt werden.

In der Tab. 1 sind die Elemente, nach steigender Ordnungszahl Z, mit den dazugehörigen Schmelztemperaturen T in absoluter Zählung, den Schmelzwärmen Q bei einem äußeren Druck von 1 Atm. in Grammcalorien pro Grammatom und den Entropieänderungen beim Schmelzen Q/T zusammengestellt. Unter $Q_{\text{ber.}}$ sind nichtcalorimetrisch bestimmte Schmelzwärmen angegeben, wobei dann in der letzten Spalte die Methode genannt ist, nach der die Berechnung erfolgte. Zu den calorimetrisch bestimmten Schmelzwärmen wurden hierbei auch die aus der Gefrierpunktserniedrigung sowie aus den Haltezeiten von Abkühlungskurven berechneten Werte gezählt. Die Daten sind der V. Auflage der physikalisch-chemischen Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN (1923) entnommen, wobei in den meisten Fällen die dort angegebenen Originalarbeiten eingesehen wurden. Bei den vermutlich nicht einatomigen Elementen sind außerdem noch die Entropieänderungen, wie sie größeren Molekulargewichten entsprechen, beigefügt.

Tabelle 1.

Z	Element	T	Q cal.	Q ber.	Q/T	Bemerkungen
1	H	14	15	—	1,07	
	H_2	—	—	—	2,14	
3	Li	453	230	—	0,51	
4	Be	1551	~2500	—	~1,6	
7	N	63	85,3	—	1,35	
	N_2	—	—	—	2,7	
	N_4	—	—	—	5,4	
8	O	54	52,8	—	0,98	
	O_2	—	—	—	1,96	
	O_4	—	—	—	3,92	
	O_6	—	—	—	5,88	
	O_8	—	—	—	7,84	
11	Na	370	655	—	1,77	Mittel aus 4 Werten
12	Mg	906	1750	—	1,93	
13	Al	930	2230	—	2,4	„ „ 4 „
15	$P_{weiß}$	317	152	—	0,48	„ „ 6 „
	P_4	—	—	—	1,92	
	P_6	—	—	—	2,88	
	P_8	—	—	—	3,84	
16	$S_{mon.}$	392	304	—	0,775	„ „ 3 „
	S_4	—	—	—	3,1	
	S_6	—	—	—	4,65	
	S_8	—	—	—	6,2	
17	Cl	170	822	—	4,84	„ „ 2 „
	Cl_2	—	—	—	9,68	
18	Ar	83	268	—	3,24	
19	K	331	575	—	1,74	„ „ 3 „
24	Cr	1823	1663	—	0,91	
25	Mn	1483	2010	—	1,36	
26	Fe	1801	2750	—	1,52	
		—	—	3580	2,14	Atomvol. u. Ausdehnungskoeffiz.
27	Co	1751	3440	—	1,96	
		—	—	4010	2,29	„ „ „
28	Ni	1724	3290	—	1,91	Mittel
		—	4300	—	2,5	Mittel
		—	—	3990	2,31	2,2 „ „ „
29	Cu	1356	2658	—	1,96	Mittel aus 3 Werten
30	Zn	692	1770	—	2,56	„ „ 7 „
31	Ga	303	1333	—	4,4	
34	$Se_{met.}$	490	—	1052	2,15	
	Se_4	—	—	—	8,6	
35	Br	265,7	1290	—	4,87	
	Br_2	—	—	—	9,74	
37	Rb	312	525	—	1,68	„ „ 2 „
44	Ru	~2175	—	4680	2,15	Atomvol. u. Ausdehnungskoeffiz.
45	Rh	~2275	—	5350	2,35	„ „ „
46	Pd	1773	3860	—	2,18	
47	Ag	1234	2504	—	2,03	Mittel aus 6 Werten
48	Cd	594	1220	—	2,06	
49	In	428	—	917	2,14	Atomvol. u. Ausdehnungskoeffiz.
50	$Sn_{weiß}$	505	1660	—	3,3	Mittel aus 11 Werten
51	Sb	903	4670	—	5,16	
52	Te	575	940	—	1,63	

Tabelle 1. (Fortsetzung.)

Z	Element	T	Q		Q/T	Bemerkungen
			ges.	ber.		
	Te_4	—	—	—	6,52	
53	J	387	1777	—	4,6	} Mittel für J_2 = 9,38
	J_2	—	—	—	9,2	
	J	—	—	1853	4,78	
	J_2	—	—	—	9,56	$p\,t$-Kurve
55	Cs	301,5	501	—	1,66	
78	Pt	2052	5300	—	2,58	
79	Au	1336	3140	—	2,35	
80	Hg	234	562	—	2,4	Mittel aus 3 Werten
81	Tl	563	1470	—	2,61	
82	Pb	600	1190	—	2,0	„ „ 7 „
	Pb_2	—	—	—	4,0	
83	Bi	540	2510	—	4,65	„ „ 5 „

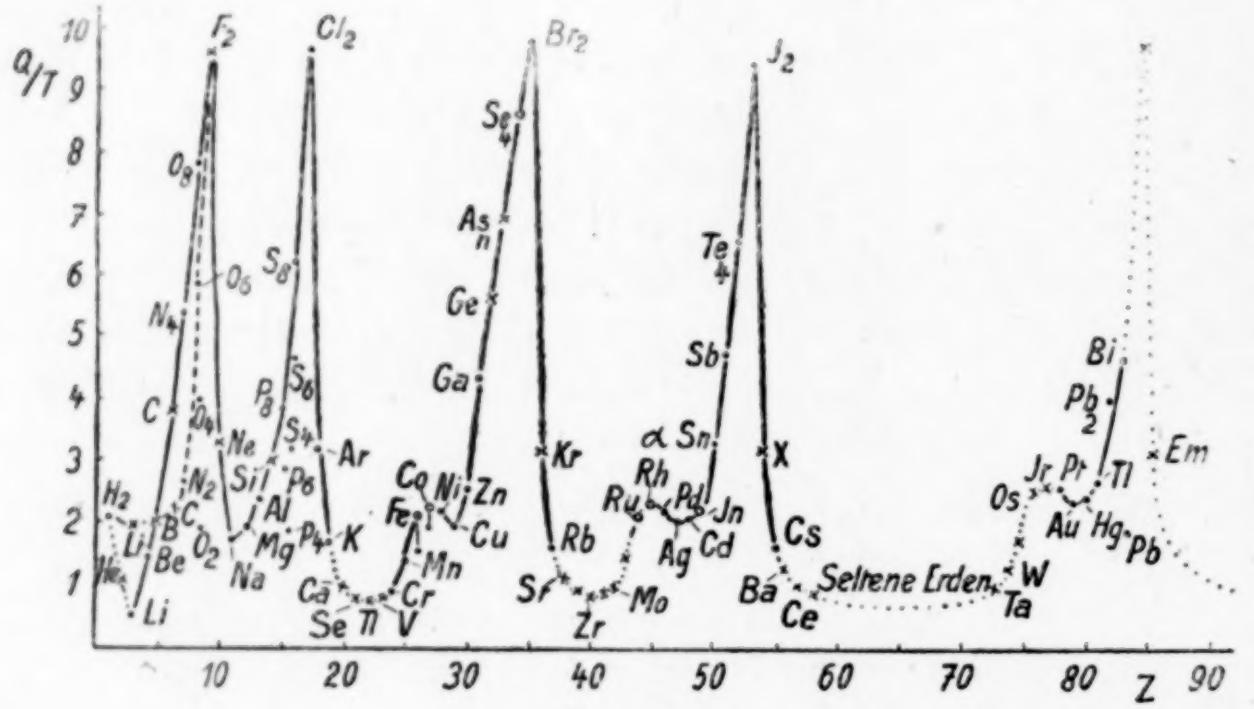


Fig. 1.

In Fig. 1 sind die in der Tab. 1 enthaltenen Werte der Entropieänderung beim Schmelzen der Elemente in Abhängigkeit von ihrer Ordnungszahl Z dargestellt. Die calorimetrisch gemessenen Werte sind durch Punkte gekennzeichnet, die anderen durch kleine Kreise. Bei Fe und Co sind beide Werte eingetragen und durch Striche miteinander verbunden. Berücksichtigt man die Tatsache, daß viele Elemente bei der Schmelztemperatur fraglos nicht einatomig sind, so bekommt man bei Zugrundelegung von zweiatomigen Halogenmolekülen, wie sie beim Schmelzpunkt sehr wahrscheinlich vorhanden sind, die in Fig. 1 deutlich in Erscheinung tretende Periodizität. Betont sei an dieser Stelle, daß man, wenn alle Elemente als einatomig angenommen werden, keinerlei Gesetzmäßig-

keit in der Kurve erhält. Wo für die betreffenden Elemente die Schmelzwärmen noch nicht bekannt sind, wurde der mehr oder weniger wahrscheinliche Verlauf der fehlenden Kurvenstücke durch punktierte Linien angedeutet. Bei den meisten dieser Elemente sind auf den Kurven bei den entsprechenden Ordnungszahlen Kreuze eingesetzt. Hierdurch sollte nur das Gesamtbild vervollständigt werden, ohne daß auf die Richtigkeit der Lage dieser Kreuze irgendein Anspruch erhoben werden darf. Die gestrichelte Kurve in der ersten Periode vereinigt die Punkte anderer Molekülgrößen als in der ausgezogenen Kurve.

Im ersten Augenblick erinnert einen Fig. 1 an die Atomvolumenkurve von Lothar Meyer, bei kritischer Prüfung muß man jedoch feststellen, daß es sich hier, wie zu erwarten war, um eine ganz andere Gesetzmäßigkeit handelt. Bei der Atomvolumenkurve bzw. bei der dieser entsprechenden Kurve für die kleinsten Atomabstände im Kristallgitter der Elemente, liegen die Maxima des Atomvolumens bzw. des kleinsten Atomabstandes bei den Alkalimetallen, die Minima bei den Schwermetallen, insbesondere bei den Metallen der VIII. Gruppe des periodischen Systems, und die Werte der Edelgase auf den aufsteigenden Ästen der Kurve. In der hier wiedergegebenen Figur finden wir die Maxima der Entropieänderung beim Schmelzen der Halogene, während die Metalle der VIII. Gruppe eine gesonderte Stellung auf mehr oder minder ausgeprägten „Zwischenmaximis“ einnehmen. Li und Na, sowie die Edelmetalle der I. Gruppe des periodischen Systems sind jeweils an einem Minimum anzutreffen. Über die entsprechenden Lagen von K, Rb und Cs läßt sich z. Z. noch nichts Sicheres aussagen, da die Schmelzwärmen von Ca, Sr und Ba noch nicht bekannt sind. Berücksichtigt man die tiefen Werte von Cr und Mn, so ist es nicht ausgeschlossen, daß die Kurve bei K, Rb und Cs, wie in Fig. 1 angedeutet, weiter fällt, um dann allmählich wieder bis zu den Metallen der VIII. Gruppe des periodischen Systems anzusteigen; doch wäre auch ein anderer Verlauf der Kurve an diesen Stellen denkbar.

Allgemein darf angenommen werden, daß im Kristallgitter die zwischen den einzelnen Atomen bzw. Atomkomplexen wirkenden Kräfte sehr viel größer sind, als im ungeordneten Zustande bei derselben Temperatur. In unserem Falle kommt der Unterschied zwischen diesen Kräften im Kristall und im flüssigen Zustande in Betracht und macht sich in der Entropieänderung bemerkbar. Sind die Kräfte, welche die Kristallgitter zusammenhalten,

beim Schmelzpunkt annähernd gleich groß, so muß die Entropieänderung wesentlich vom flüssigen Zustand bestimmt werden. Sie wird dann beim Schmelzen der Elemente um so größer sein, je geringere Kräfte im flüssigen Zustande bei den einatomigen Elementen von Atom zu Atom, bei den mehratomigen dagegen von Molekül zu Molekül wirken. Man müßte daher bei den Edelgasen eine besonders große Entropieänderung beim Schmelzen erwarten. Betrachten wir das Ar als einziges Edelgas, dessen Schmelzwärme bekannt ist, so finden wir tatsächlich beim K eine erheblich geringere Entropieänderung. Beim Übergang zu der ersten Nebengruppe des periodischen Systems beobachten wir, ähnlich wie beim Übergang von einem Edelgas zum nächstfolgenden Alkalimetall, eine deutliche Abnahme der Entropieänderung. In der zweiten Hälfte der großen Perioden finden wir daher, ähnlich wie bei Li und Na, die Metalle Cu, Ag und Au jeweils in einem Minimum, und die Kurve steigt von diesen Metallen ab mit wachsender Ordnungszahl bald steil an, wobei schließlich von einer Reihe von Elementen selbst die Entropieänderung der Edelgase übertroffen wird. Auf diesen steil ansteigenden Ästen der Kurve finden wir zum größten Teil Elemente, die entweder im kristallisierten, oder im flüssigen oder im gasförmigen Zustande mehratomig auftreten. Wo dieses aus Molekulargewichtsbestimmungen nicht folgt, da darf wenigstens eine deutliche Neigung zur Bildung mehratomiger Komplexe im flüssigen Zustande angenommen werden, wie dies z. B. Ch. Kraus[1]) durch elektrische Leitfähigkeitsversuche bei Pb, Bi, Sn, Sb, Te und anderen Metallen nachgewiesen hat. Je mehr ein Atom eines Elementes die von ihm verfügbaren Affinitäten innerhalb des Moleküls verbraucht, um so weniger Kräfte bleiben für den Zusammenhalt der Moleküle untereinander in der Schmelze übrig. Hierdurch erklärt sich auch die Tatsache, daß die zweiatomigen Halogene eine so bedeutend größere Entropieänderung zeigen, als die entsprechenden Edelgase. Nimmt man an, wie es nicht unwahrscheinlich ist, daß das Maximum der Entropieänderung bei den Halogenen liegt, und verlängert man die Kurve vom letzten einatomigen Element bis zu dem nach ihm folgenden Halogen, so findet man auf der Kurve bei den entsprechenden Ordnungszahlen die in der Fig. 1 angegebenen Molekulargrößen der übrigen nicht einatomigen Elemente. Wie man sieht, bleibt bei diesen Elementen selbst unter Annahme großer

[1]) *The Journ. of Amer. Soc.* **44** (1922), 6.

Moleküle, wie z. B. O_6 bzw. O_8, P_8, S_8 u. a. die Entropieänderung vielfach bedeutend hinter derjenigen der Halogene zurück.

Auffallend tief liegt der Wert für Li. Nimmt man für Stickstoff beim Schmelzpunkt das Molekül N_2 an, wie es auf Grund der Untersuchung des Fluorescenzspektrums unterhalb seines Umwandlungspunktes im festen Stickstoff wahrscheinlich vorhanden ist[1]), so würde die Kurve, um zum Li zu gelangen, beim Be einen Knick haben. Vorausgesetzt, daß die von OESTERHELD[2]) aus der Haltezeit der Abkühlungskurven berechnete Schmelzwärme von Be, wobei Au als Vergleichsmetall diente, nicht zu sehr vom tatsächlichen Wert abweicht, und für den Fall, daß der calorimetrisch gemessene Wert der Schmelzwärme von Li richtig ist, so wäre in Analogie zu den übrigen Perioden, namentlich aber zur II., die ausgezogene Kurve zwischen Be und F, dessen Wert für Q leider ebenfalls nicht bekannt ist, die wahrscheinlichere. Bei diesem Verlauf der Entropiekurve würden wir bei den entsprechenden Ordnungszahlen N_4 und O_8 finden; bei der unteren gestrichelten Kurve dagegen außer N_2 O_4 oder O_6. Aus der Extrapolation der gestrichelten Kurve müßte man allerdings für Li einen höheren Wert für Q/T erwarten. Da jedoch bei den Elementen der ersten Periode noch keine abgeschlossene Achterschale der Elektronenbahnen vorliegt, wäre eine Abweichung des Kurvenverlaufes mit dem tiefen Minimum beim Li gegenüber der zweiten Periode wohl denkbar. Berücksichtigt man die von EUCKEN[3]) gefundene sehr beträchtliche Umwandlungswärme des Stickstoffs bei der Umwandlung $\alpha \rightleftharpoons \beta$, die sogar die Schmelzwärme des Stickstoffs bedeutend übersteigt, so liegt die Vermutung nahe, daß das N_2-Molekül hierbei in ein größeres Molekül übergeht. Vorläufig läßt sich noch nicht entscheiden, längs welcher der beiden Kurven die Entropieänderung von Li zum F ansteigt.

Über den Verlauf der Kurve zwischen H_2 und Li kann zurzeit wegen der leider noch nicht bekannten Schmelzwärme von He nichts Sicheres ausgesagt werden. Vermutlich wird He eine Entropieänderung beim Schmelzen haben, die zwischen derjenigen von H_2 und Li liegt.

Für N, O, P, S und Pb sind in Fig. 1 die Werte für mehrere Molekulargrößen eingetragen, um deren Lage mit dem Kurvenverlauf vergleichen zu können. Man sieht, daß für monoklinen Schwefel

---

[1]) L. VEGARD, *Ann. d. Phys.* **79** (1926), 377.
[2]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **97** (1916), 1.
[3]) *Verh. D. phys. Ges.* **18** (1916), 4.

und weißen Phosphor die Formeln S_8 bzw. P_8, die auch sonst nicht selten beobachtet oder angenommen worden sind, am besten zur Kurve passen. Für monoklinen Schwefel berechnet sich, wie in einer anderen Mitteilung gezeigt werden soll, aus der Lage des Eutektikums im System Schwefel–Jod ein Molekulargewicht S_8, wenn man für Jod J_2 annimmt. In Analogie zum Schwefel darf man eventuell auch für Sauerstoff, der ebenfalls in mehreren Modifikationen auftritt, bei der Schmelztemperatur ein größeres Molekulargewicht als O_2 erwarten. Nimmt man O_2-Moleküle an, so fällt der Entropiewert völlig aus der zu erwartenden Kurve heraus; dasselbe gilt für S_4 und P_4. Doch auch S_6 und P_6 sind noch recht unwahrscheinlich.

Aus dem Kurvenverlauf zwischen Zn–Ga–Se_4–Br_2 könnte man wegen der Krümmung bei Ga annehmen, daß der Wert für Q/T bei Ga etwas zu hoch gefunden worden ist. Leider fehlen Vergleichswerte für Ga und jegliche Werte für Ge. Beim Sb liegt leider ebenfalls nur eine einzige calorimetrisch gemessene Angabe seiner Schmelzwärme vor. Der Wert $Q/T = 5{,}17$ paßt für einatomiges Sb gut in die Kurve hinein; erwartet wurde wegen der Sb_2-Gruppen im Kristallgitter[1]) ein bedeutend geringerer Wert, wie er z. B. aus dem Atomvolumen und dem Ausdehnungskoeffizienten berechnet worden ist (2,13). Trotzdem wurde an dieser Stelle dem calorimetrisch direkt gemessenen Wert der Vorzug gegeben. Blei ist sowohl auf Grund seiner Kristallstruktur[2]), als auch auf Grund seiner spezifischen Wärme[3]) im kristallisierten Zustand sehr wahrscheinlich einatomig. Die Entropieänderung würde aber unter Zugrundelegung der Formel Pb viel zu gering sein, während sie für Pb_2 berechnet zu groß wäre. Wie schon oben erwähnt wurde, folgt aus Leitfähigkeitsversuchen von Ch. Kraus, daß Pb im flüssigen Zustand mindestens eine deutliche Neigung zur Bildung mehratomiger Komplexe zeigt. Das im periodischen System nach Blei folgende Wismut zeigt im Kristallgitter eine Zusammengehörigkeit je zweier Atome[4]), trotzdem paßt der Wert für einatomiges Wismut ähnlich wie bei Antimon noch recht gut in die Kurve. Vermutlich bilden Elemente, wie z. B. Pb, Sn, Sb, Bi und einige andere den Übergang von den typisch einatomigen zu den typisch mehratomigen Elementen. Im flüssigen

---

[1]) P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen, Berlin 1923.

[2]) P. Ewald, l. c.

[3]) W. Nernst, Kinetische Theorie fester Körper, Vortrag gehalten in Göttingen 1914 (Wolfskehlvorträge).

[4]) P. Ewald, l. c.

Zustande wird bei diesen Elementen ein Gleichgewicht zwischen ein- und mehratomigen Molekülen bestehen. Waren die Elemente im Kristallgitter assoziiert, so werden sie beim Schmelzen unter teilweisem Zerfall in die freien Atome oder in kleinere Atomkomplexe Dissoziationswärme verbrauchen; wir beobachten in diesen Fällen, wie z. B. bei Sb, Bi und möglicherweise auch bei Sn und Ga, größere Entropieänderungen pro Grammatom, als bei den nichtdissoziierenden mehratomigen Elementen. Umgekehrt werden wir, falls das Element im Kristallgitter völlig einatomig war und beim Schmelzen teilweise eine exotherme Bildung von mehratomigen Komplexen einsetzt, eine zu niedrige Entropieänderung pro Grammatom finden; letzteres ist vermutlich bei Blei der Fall. Bei den Elementen, welche im flüssigen Zustande bei der Schmelztemperatur zum Teil andere Molekülgrößen haben als im Kristallgitter, erhält man mithin Entropieänderungen, die dem jeweiligen Gleichgewichtszustand entsprechen. Der Wert der Entropieänderung braucht in diesen Fällen daher auch nicht in obige Kurve zu passen.

Sollte sich herausstellen, daß die Halogene beim Schmelzpunkt mehr als zwei Atome im Molekül vereinigen, so würden sich die Maxima noch mehr erhöhen. Ebenso wäre noch der Fall denkbar, daß die Maxima nicht bei den Halogenen liegen, sondern irgendwelchen anderen, im periodischen System vor ihnen stehenden mehratomigen Elementen zukommen. Denn die in Fig. 1 auf der Kurve eingetragenen Molekulargrößen waren nur unter der Voraussetzung in Erscheinung getreten, daß die Maxima bei den zweiatomigen Halogenen liegen und die Kurve von den einatomigen Elementen gleichmäßig zu dem nachfolgenden Halogen führt. Jedoch liegt hierfür kein zwingender Grund vor, weil bei den mehratomigen Elementen die Entropieänderung beim Schmelzen, wie oben ausgeführt wurde, vermutlich davon abhängt, welcher Bruchteil der Gesamtaffinität der assoziierten Atome noch außerhalb des betreffenden Komplexes wirksam bleibt. Sowohl im Falle größerer Halogenmoleküle, wie auch bei einer Verschiebung der Maxima zu anderen Elementen würde am Gesamtbilde der Abhängigkeit der Entropieänderung von der Ordnungszahl nichts Wesentliches geändert.

Zusammenfassend darf gesagt werden, daß zwischen der molekularen Entropieänderung beim Schmelzen der Elemente und der Ordnungszahl eine deutliche periodische Beziehung besteht, und daß die angebliche Konstanz der Entropieänderung beim Schmelzen der Metalle nicht zutrifft. Daher können auch die Mithilfe der

CROMPTON'schen Konstante aus der Schmelztemperatur berechneten Schmelzwärmen nur dann richtig sein, wenn der Quotient Q/T des betreffenden Metalls zufällig jener Konstanten nahekommt.

In einer demnächst folgenden weiteren Mitteilung soll versucht werden, den hier gefundenen Zusammenhang zwischen der Entropieänderung beim Schmelzen und der Ordnungszahl mit dem Atombau der Elemente in Beziehung zu bringen.

Dem Direktor des Kaiser Wilhelm-Institutes für Silicatforschung, Herrn Prof. Dr. W. EITEL spreche ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus für das rege Interesse, welches er meiner Arbeit entgegengebracht hat. Desgleichen möchte ich auch Herrn Dr. E. HERLINGER für seine zahlreichen wertvollen Ratschläge bestens danken.

Berlin-Dahlem, *Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung, im November 1926.*

Bei der Redaktion eingegangen am 27. November 1926.

Quantitative Bestimmung des Kaliums mit Hilfe elektrometrischer Titration.

Von August Rauch.

Mit einer Figur im Text.

Von den Methoden, die bisher zur volumetrischen Bestimmung des Kaliums empfohlen wurden[1]), gibt es wohl keine, die der Forderung genügt, welche man an ein maßanalytisches Verfahren vor allem zu stellen berechtigt ist, nämlich bei rascher Ausführbarkeit befriedigende Resultate zu liefern. Bei den Methoden, nach denen sich brauchbare Ergebnisse erhalten lassen, wird das Kalium in Form jener schwer löslichen Verbindungen abgeschieden, die sich als geeignete Wägungsformen auch für die gravimetrische Bestimmung erwiesen haben. Sie unterscheiden sich von der rein gewichtsanalytischen Ausführung lediglich dadurch, daß die isolierten und gewaschenen Niederschläge entweder direkt, oder die daraus durch weitere chemische Operationen entstehenden Produkte maßanalytisch erfaßt werden. Der Vorteil gegenüber dem rein gravimetrischen Verfahren besteht also günstigenfalls, d. h. wenn die erhaltenen Niederschläge direkt titrierbar sind, in der Umgehung des Trocknens und Wägens, Operationen, deren Dauer aber verglichen mit der Zeit, die für das Fällen, Filtrieren und Auswaschen benötigt ist, im allgemeinen nicht allzusehr ins Gewicht fallen dürfte. Bei den übrigen Methoden kommt entweder zu den erwähnten Umständen noch hinzu, daß die zugrunde gelegte Fällungsreaktion nicht einwandfrei ist, oder sie sind ausschließlich für technische Untersuchungen geeignet, an größere Substanzmengen gebunden und ohne weitgehende qualitative und quantitative Kenntnis der neben dem zu bestimmenden

---

[1]) Vgl. z. B. W. Strecker und A. Jungck, „Über die gewichtsanalytische und titrimetrische Bestimmung des Kaliums", *Z. f. analyt. Chem.* **63** (1923), 161.

Kaliumion noch vorhandenen Ionen nur von beschränkter Genauigkeit. Als Beispiel für die erstere Art sei nur auf die Versuche hingewiesen, bei denen als Fällungsreagens Natriumkobaltinitrit benützt wird und die alle mehr oder weniger an der Schwierigkeit scheiterten, Niederschläge von definierter Zusammensetzung zu erhalten. Zur zweiten Art gehört die in der Kali-Industrie vielfach gebräuchliche Weinsäuremethode von Przibylla.

Das im folgenden beschriebene maßanalytische Verfahren, ursprünglich nur für Zwecke der Industrie ausgearbeitet[1]), ergibt bei der Bestimmung von Kalimengen, die 0,1 g nicht unterschreiten, so brauchbare Ergebnisse, daß seine Verwendung auch in manchen Fällen der wissenschaftlich-chemischen Praxis von Vorteil sein dürfte. Es gründet sich auf die Ausfällung des Kaliums als schwer lösliches Kaliumcalciumferrocyanid [$K_2CaFe(CN)_6$], in alkoholisch-wäßriger Lösung von etwa 30 Vol.-% Alkohol mit Calciumferrocyanidlösungen von bekanntem Gehalt und Rücktitration des unverbrauchten Überschusses an Ferrocyanid mit Zinklösung in einem aliquoten Teil des Filtrats auf potentiometrischem Wege.

Die Methode ist also indirekt und unterliegt vor allem stark etwaigen Unsicherheiten bei der Rücktitration. Um zu brauchbaren Ergebnissen zu gelangen, war es deshalb eine wesentliche Vorbedingung, daß das zur Rücktitration des Ferrocyanidüberschusses gewählte Verfahren es gestattet, Ferrocyanid neben größeren Calciummengen, sowie bei Gegenwart von etwas Natrium, Magnesium und Alkohol mit möglichst großer Präzision zu bestimmen. Die De Haen'sche Methode der Titration mit Permanganat, die insbesondere bei potentiometrischer Indikation vorzügliche Werte liefert[2]), mußte wegen des Alkoholgehaltes der zu titrierenden Lösung ausscheiden. Schließlich ergab sich, daß für den vorliegenden Fall sich am besten die Umkehrung der potentiometrischen Zinkbestimmung[3]) eignete, die bekanntlich auf der Fällung des Zinks als Kaliumzinkferrocyanid unter Verwendung von Platin als Indicatorelektrode beruht. Daß sich reine Kaliumferrocyanidlösungen mit Zinklösungen gut potentiometrisch titrieren lassen und dabei definiertes Kaliumzinkferro-

---

[1]) Darüber soll demnächst an anderer Stelle berichtet werden.

[2]) Kelly und Bohn, *Journ. Chem. Soc.* **41** (1919), 1776; Kolthoff, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **41** (1922), 343; E. Müller und H. Lauterbach, *Z. f. analyt. Chem.* **61** (1922), 398.

[3]) E. Müller, Elektrometrische Maßanalyse, 4. Auflage 1926. Verlag Steinkopff. S. 140, 175.

cyanid von der Zusammensetzung $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ ausfällt, ist bekannt[1]), ebenso aber, besonders durch die Untersuchungen von W. D. Treadwell und D. Chervat[2]), sowie von Verzyl und Kolthoff[3]) die Tatsache, daß die Zusammensetzung der entstehenden Zinkferrocyanide von der Art der bei der Fällung noch anwesenden Alkali- und Erdalkaliionen abhängt. Deshalb war vor allem die Brauchbarkeit der Methode bei Anwesenheit größerer Calciummengen zu prüfen, wie sie sowohl durch das hereingebrachte Reagens, wie durch das zur Zurückdrängung der Löslichkeit bei der Fällung noch hinzugefügte Calciumchlorid vorhanden waren, bzw. es mußten die Bedingungen festgelegt werden, bei denen einwandfreie Ergebnisse erlangt werden konnten. Falls man die Standardisierung der Lösungen gegen Kaliumchlorid vornahm, war es an und für sich unwesentlich, welche stöchiometrische Zusammensetzung der Zinkferrocyanidniederschlag besaß. Es mußte lediglich erreicht werden, daß sie unter allen Umständen dieselbe war, so daß der Verbrauch an Zinklösung bei gleichen Ferrocyanidmengen stets reproduzierbar und bei verschiedenen Mengen proportional diesen war.

Potentiometrische Titration von Calciumferrocyanid mit Zinksulfat.

Apparatur: Die Verfolgung des Potentials der mechanisch gerührten Lösungen während der Titration geschah nach dem üblichen Poggendorff'schen Kompensationsverfahren, mit einem empfindlichen Nadelgalvanometer der Firma Hartmann & Braun als Nullinstrument und einer Kohlrausch'schen Walzenbrücke zur Kompensation. Vergleichselektrode war eine mit gesättigter Kaliumchloridlösung gefüllte Kalomelzelle, deren Potential um 42 Millivolt negativer ist als das der n-Kalomelelektrode.[4]) Indicatorelektrode war ein Platindraht von 1 mm Durchmesser.

Lösungen: Die Zusammensetzung der titrierten Calciumferrocyanidlösungen war ein ähnliche, wie sie bei den später zu beschreibenden Kalibestimmungen vorliegt. Sie waren ungefähr 0,1-molar an Calciumferrocyanid, enthielten 30—35 Volum-% Äthylalkohol und 3—4 g $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$, auf 100 ccm. Die Zinksulfatlösungen waren etwa 0,1-molar.

---

[1]) Kolthoff, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **41** (1922), 425.
[2]) *Helv. chim. act.* **5** (1922), 633; **6** (1923), 550.
[3]) *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **43** (1924), 380.
[4]) H. A. Fales und W. A. Mudge, *Journ. Chem. Soc.* **42** (1920), 2434.

Titriert man abpipettierte Proben derartiger Lösungen nach Verdünnen auf etwa 200—250 cm³ bei gewöhnlicher Temperatur, so zeigt sich, daß die Forderung der strengen Reproduzierbarkeit und Proportionalität nicht erfüllt ist. Außerdem ist die Einstellung der Potentiale sehr schlecht und ein den Endpunkt indizierender Wendepunkt in der Titrationskurve nur schwer zu erkennen. Eine bedeutende Verbesserung wurde erzielt, wenn man vor der Titration einige Tropfen n/10-Kaliumferricyanidlösung, sowie 4—5 g Kaliumchlorid zugab und mit 2 ccm Schwefelsäure schwach ansäuerte. Die Potentiale wurden jetzt mit genügender Geschwindigkeit konstant und der Wendepunkt in der Titrationskurve war scharf, wenn man kurz vor dem Endpunkt Potentialkonstanz abwartete (Figur). Auch der Verbrauch an Zinklösung stimmte bei der Titration gleicher Ferrocyanidmengen innerhalb der Titrierfehler überein. Dagegen war die Proportionalität bei verschiedenen Ferrocyanidmengen noch unbefriedigend: es wurde bei kleinen Ferrocyanidmengen immer zu viel Zinklösung verbraucht. Diese Diskrepanz, die sich mit zunehmenden Calciummengen erheblich vergrößerte, konnte durch Zugabe von 1—2 g Kaliumsulfat beseitigt werden.

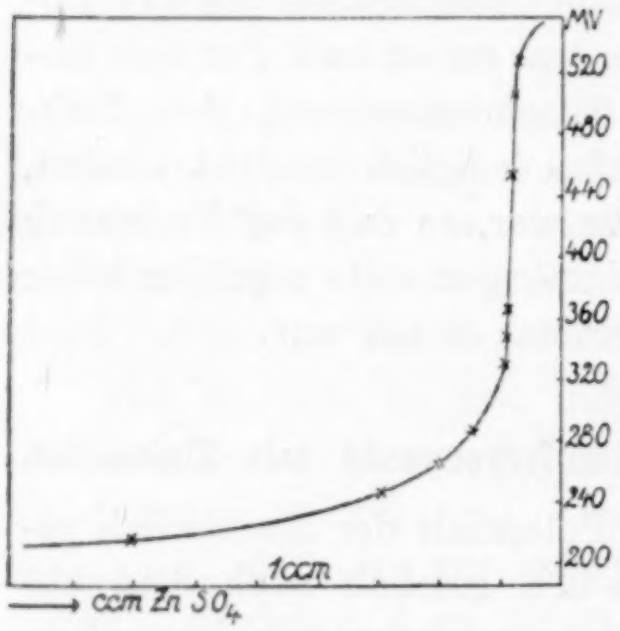


Fig. 1.

Ausführung: Die Calciumferrocyanidproben werden mit Wasser auf etwa 150 cm³ verdünnt, dann ungefähr 30 cm³ einer Lösung zugegeben, die 9—10% Kaliumchlorid, 3% Kaliumsulfat und etwa 5 cm³ n/10-Kaliumferricyanidlösung pro Liter enthält. Nach Ansäuern mit 2 cm³ 2-n. Schwefelsäure wird bei gewöhnlicher Temperatur titriert. Kurz vor dem Endpunkt, bei einem Potential von etwa + 300 Millivolt gegen die verwendete Kalomelelektrode muß einige Zeit gewartet werden. Das Potential geht dabei wieder stark zurück. Wahrscheinlich fallen primär ferrocyanidreichere Niederschläge aus, die unter Abspaltung von Ferrocyanion erst allmählich mit der Lösung ins Gleichgewicht kommen. Wenn das Potential sich nur noch unwesentlich ändert, was bei gewöhnlicher Temperatur und wenn die Maßlösung nicht zu schnell zugefügt wurde, in etwa 5 Min. der Fall ist, kann die Bestimmung rasch und ohne längeres Warten zu Ende

geführt werden. Das Umschlagspotential liegt bei etwa 400 Millivolt. Unmittelbar vor dem Endpunkt, bei einem Potential von 320—330 Millivolt nimmt man nach jedem Tropfen zugefügter Maßlösung die Werte für das Volumen und für die zur Kompensation abzuzweigenden Millimeter der Brücke auf. Der Umschlagspunkt gibt sich durch die maximale Potentialänderung bzw. durch die maximale Verschiebung auf der Brücke pro $^1/_{100}$ cm³ zu erkennen.

Beispiel:

ccm $ZnSO_4$-Lsg. . .	18,00	05	10	15	20
mm auf der Brücke	166	174	183	228	255
Δmm/0,01 ccm . . .		1,6	1,8	9,0	5,4
Endpunkt	18,13				

Ein Erwärmen der Lösung auf etwa 30° während der Titration bewirkt zwar eine raschere Potentialeinstellung, kann aber in der sauren Lösung eine Zersetzung des Ferrocyanids zur Folge haben, so daß leicht zu wenig Maßlösung verbraucht wird. Dagegen läßt sich, nachdem bis 300 Millivolt titriert ist und die Ferrocyanidkonzentration nur mehr klein ist, die zum Konstantwerden des Potentials nötige Zeit durch Zugabe von 50—100 cm³ heißem Wasser wesentlich ankürzen.

Nachfolgende Tabelle gibt einige Belege. Die mit × bezeichneten Versuche dienen zur Titerstellung.

Tabelle 1.

ccm $Ca_2Fe(CN)_6$	cm³ Zink verbraucht	cm³ Zink theoret.	Diff. cm³ Zn
×20	22,63	—	—
20	22,66	22,63	0,03
20	22,62	22,63	0,01
20	22,63	22,63	—
×20	19,84	—	—
15	14,90	14,88	0,02
×20	22,80	—	—
15	17,13	17,10	0,03
10	11,43	11,40	0,03

Variationen der vorhandenen Mengen an Calcium, Alkohol, Chlorid und Sulfat um 50% nach aufwärts und abwärts, sowie Zusätze von Magnesium und Natrium in solchen Mengen, wie sie bei der Analyse von Kalium neben Magnesium und Natrium vorhanden sein können, beeinflussen das Titrationsergebnis nicht.

Angesichts der guten Resultate war es wahrscheinlich, daß den bei der Titration ausfallenden Niederschlägen eine definierte Zu-

sammensetzung zukommt und es erschien interessant, die Frage aufzuklären. Dazu wurde eine bestimmte Ferrocyanidmenge einmal in rein wäßriger Lösung potentiometrisch mit Permanganat, dann unter den geschilderten Bedingungen mit einer Zinksulfatlösung von genau bekanntem Gehalt titriert. Dabei ergab sich für das Verhältnis des Verbrauchs an Zinksulfat- und Permanganatlösung:

$$\frac{\text{cm}^3\ 0{,}1\ \text{molar}\ ZnSO_4}{\text{cm}^3\ 0{,}1\ \text{n-}KMnO_4} = \frac{21{,}78}{14{,}55} = \frac{2{,}993}{2{,}000} = \frac{3}{2}.$$

In den erhaltenen Niederschlägen ist demnach das Verhältnis $Zn : Fe(CN)_6 = \frac{3}{2}$ und dem Niederschlag kommt die Zusammensetzung $Me^{I}_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ bzw. $Me^{II}Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ zu. Ob und wie weit zweiwertiges Metall, im vorliegenden Falle also Calciumion im Niederschlag vorhanden ist, wurde nicht untersucht. Es ist aber anzunehmen, daß er wegen des Überwiegens der Kaliumsalze in den titrierten Lösungen hauptsächlich aus $K_3Zn_2[Fe(CN)_6]_2$ besteht.

Bestimmung des Kaliums.

Die Schwerlöslichkeit des Kaliumcalciumferrocyanids ist lange bekannt.[1]) J. C. Brown[2]) stellt gelegentlich einer Untersuchung über Alkali-Erdalkali-Ferrocyanide fest, daß 100 cm³ der bei 15—17° gesättigten wäßrigen Lösung 0,096 g Kalium als Kaliumcalciumferrocyanid enthalten.

Um die Reaktion für quantitative Zwecke nutzbar zu machen, mußte also in Mischungen von Wasser und organischen Lösungsmitteln, in denen die Löslichkeit bedeutend erniedrigt ist, gearbeitet werden. Aus einer Reihe von Versuchen, die unter Verwendung von Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton, sowie Gemischen dieser Stoffe in den verschiedensten Verhältnissen angestellt wurden, ergab sich, daß am besten Äthylalkohol geeignet ist. Schwierigkeiten bereitete die Wahl der günstigsten Alkoholkonzentration bei der Fällung. Nimmt man den Alkoholzusatz so hoch, daß die Abscheidung des Kaliums praktisch quantitativ erfolgt, so werden bei gleichzeitiger Anwesenheit von Natrium und Magnesium auch diese zum Teil als Ferrocyanide ausgefällt. Wählt man dagegen die Alkoholkonzentration so, daß diese Gefahr nicht mehr besteht, so bleiben geringe Kaliummengen in Lösung. Letzterem Umstand konnte aber durch eine besondere Art der noch zu beschreibenden Titerstellung Rechnung getragen werden.

---

[1]) Mosander, *Pogg. Ann.* **25** (1832), 391.

[2]) *Journ. Chem. Soc. London* **91** (1907), 1826.

Vorversuche.

a) Verwendete Lösungen: 1. Calciumferrocyanidlösung: hergestellt durch Auflösen von 200 g reinem, kalifreiem Calciumferrocyanid der Firma Kahlbaum zum Liter. 2. Calciumchloridlösung: hergestellt durch Auflösen von 100 g $CaCl_2.6H_2O$ zum Liter. 3. Zinksulfatlösung: etwa 0,1-molar.

b) Einstellung der Ferrocyanidlösung gegen Zink. 25 cm³ Ferrocyanidlösung wurden in einem 100 cm³ Meßkölbchen mit 60—65 cm³ einer alkoholisch wäßrigen Calciumchloridlösung, hergestellt durch Vermischen gleicher Volumina 96%ig. Alkohol und der wäßrigen Calciumchloridlösung, versetzt und mit Wasser auf 100 cm³ aufgefüllt. Je 20 cm³ der durchgemischten Lösung gelangten zur Titration und ergaben die Einstellung *a* in der Tabelle 2. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die Ausflußzeit der Pipetten, die für rein wäßrige Lösungen zu 15 Sek. festgesetzt ist, bei den vorliegenden alkoholischen Lösungen größer ist und etwa 45—60 Sek. beträgt.

c) Einstellung der Zinklösung gegen Kalium: Abgewogene, 0,2—1 g betragende Mengen von reinem Kaliumchlorid wurden im 100 cm³ Meßkölbchen in 10 cm³ Wasser und etwa 60 cm³ Alkoholgemisch unter Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst und zu der 60—70° heißen Lösung langsam, unter vorsichtigem Umschwenken des Kölbchens 25 cm³ der Calciumferrocyanidlösung zugegeben. Das Kaliumcalciumferrocyanid fällt dabei sofort kristallin aus. Nachdem zur Vervollständigung der Fällung noch 10—15 Min. unter öfterem Aufwirbeln des sich absetzenden Niederschlages weiter erhitzt war, wurde abgekühlt, mit der alkoholisch-wäßrigen Calciumchloridlösung aufgefüllt und umgeschüttelt. Zur Rücktitration wurden 20 cm³ abgemessen. Dabei erwies sich die Verwendung der Glasfilterröhrchen für Mikrobestimmungen Nr. 5 und 7 mit ungefähr 15 mm Siebplattendurchmesser der Firma Schott und Genossen, Jena, sehr praktisch. Dieselben wurden mit Gummimuffen an die Pipettenspitze angeschlossen und gestatteten es so, bei schwachem Saugen mit der Wasserstrahlpumpe die Filtration, sowie die Entnahme der Probe aus der von der Hauptmenge des Niederschlages in ein trockenes Becherglas abdekantierten Flüssigkeit in einer Operation vorzunehmen. Nimmt man zur Filtration Papierfilter, so ist besonders bei den hier vorliegenden alkoholischen Lösungen erforderlich, die ersten Anteile des Filtrats zu verwerfen. Das

zur Rücktitration verbrauchte Volumen Zinksulfatlösung wird in der nachfolgenden Tabelle mit b bezeichnet.

Die Differenz $a—b$ ist ein Maß für das ausgefällte Kalium und das Verhältnis der eingewogenen Kaliummenge m zu dieser Differenz, der „Kalititer" der Zinklösung müßte bei quantitativer Ausfällung praktisch konstant sein. Wie die Zusammenstellung der Tabelle zeigt, ist das nicht der Fall, sondern die Werte für dieses Verhältnis werden mit abnehmenden Kaliummengen kleiner. Diese Tatsache kann, wie eine einfache rechnerische Überlegung zeigt, nur zum geringsten Teil durch den bei indirekten Analysen hereinspielenden Volumfehler verursacht werden. Sie liegt in der Löslichkeit des Niederschlages begründet, die naturgemäß bei kleineren Kalimengen prozentisch viel mehr ins Gewicht fällt.

Tabelle 2.

Nr.	Angewandt g K m	Ferrocyanidtiter a cm³	Rücktitr. b cm³	$a—b$ cm³	$\frac{m}{a—b}$	$a_{corr.}$ cm³	$\frac{m}{a_{corr.} - b}$
1	0,5164	20,83	4,49	16,34	0,03162	21,12	0,03107
2	0,5189	20,83	4,42	16,41	0,03111	21,12	0,03105
3	0,3689	20,83	9,24	11,59	0,03183	21,12	0,03105
4	0,3695	20,83	9,25	11,58	0,03191	21,12	0,03113
5	0,2642	20,83	12,62	8,21	0,03219	21,12	0,03109

Unter der Voraussetzung, daß die nur einigen Zehntel Kubikzentimeter Zinksulfatlösung entsprechende Löslichkeit praktisch konstant gesetzt werden kann und praktisch unabhängig ist von den wechselnden Mengen des im Überschuß vorhandenen Ferrocyanids, läßt sich aus den mit verschiedenen Kalimengen erhaltenen Daten, unter der Forderung, daß das Verhältnis $m/a—b$ konstant werden soll, eine an den Ferrocyanidtiter anzubringende positive Korrektur errechnen.

So ergibt sich aus den Versuchen:

1. u. 3.	eine	Korrektur	von	0,29 cm³
2. u. 3.	„	„	„	0,24 „
2. u. 4.	„	„	„	0,35 „
			Mittel	0,29 cm³

Bringt man diese Korrektur an und berechnet mit dem korrigierten Titer ($a_{corr.}$ in der Tabelle) das Verhältnis $m/a_{corr.}—b$, so zeigt sich jetzt gute Übereinstimmung.

Diese Art der „Titerstellung" ist jedoch sehr unbefriedigend. Geringe und unvermeidliche Titrationsfehler ändern die Korrektur

bedeutend. (Man vergleiche die Versuche 1 und 2, sowie 3 und 4, aus denen sich eine negative Korrektur ergeben würde). Nur durch mehrere Bestimmungen mit genügend weit auseinanderliegenden Einwagen an Kaliumchlorid läßt sich ein einigermaßen zuverlässiger Mittelwert finden. Die Unsicherheiten werden zwar bei größeren Kaliummengen wenig fühlbar, können aber bei kleineren Einwagen, wo die Korrektur mehrere Prozente der Differenz *a*—*b* beträgt, um so mehr ins Gewicht fallen. Deshalb wurde dieses Verfahren aufgegeben, und eine Methode ausgearbeitet, die es gestattet, auf eine einfache Weise die Löslichkeit direkt experimentell zu ermitteln. Sie besteht darin, daß bei der Einstellung der Ferrocyanidlösung gegen Zink die zur Titration gelangenden Proben an Kaliumcalciumferrocyanid gesättigt sind.

Bestimmung des korrigierten Titers der Calciumferrocyanidlösung.

Zu 25 cm³ der Calciumferrocyanidlösung werden etwa 10 cm³ einer Suspension von Kaliumcalciumferrocyanid in Wasser gegeben und das jetzt ungefähr 35 cm³ betragende Flüssigkeitsvolumen damit gesättigt, was bei öfterem Aufwirbeln des Bodenkörpers in etwa 1 Stunde der Fall ist. (Das Kaliumcalciumferrocyanid bereitet man sich durch Fällen von nicht zu verdünnten Calciumferrocyanidlösungen mit konz. Kaliumchloridlösung in geringem Überschuß, Filtrieren und gutes Auswaschen). Dann werden 60 cm³ der alkoholischen Calciumchloridlösung hinzugegeben und auf dem Wasserbade ungefähr 15 Min. erwärmt. Dabei fällt die Hauptmenge des gelösten Kaliumsalzes aus. Man läßt zur sicheren Einstellung des Lösungsgleichgewichtes unter öfterem Aufwirbeln des Niederschlages an der Luft langsam erkalten und titriert nach 1—2 Stunden, nach dem Auffüllen auf 100 cm³ mit alkoholischer Calciumchloridlösung, in 20 cm³ einer durch ein Filterröhrchen abgesaugten Probe mit Zink. Für das gute Gelingen ist es wesentlich, daß vor der Zugabe des Alkoholgemisches noch etwas ungelöstes Ferrocyanid vorhanden ist, so daß der Boden des Kölbchens davon bedeckt wird. Es ist dies nicht nur eine Gewähr dafür, daß die überstehende Lösung an Kaliumsalz gesättigt ist, sondern die in größerer Menge bereits vorhandenen Kristallkeime begünstigen bei der nachherigen Ausfällung eine rasche und sichere Abscheidung des Überschusses. Ist dagegen die Flüssigkeit vor der Zugabe des Alkohols vollkommen klar, so kann es vorkommen, daß sich das Kalium-

calciumferrocyanid nur sehr langsam an den Gefäßwänden abscheidet und das Gleichgewicht in zwei Stunden noch nicht erreicht ist.

Bei richtiger Ausführung unter den geschilderten Kautelen lassen sich auf diese Weise stets gut übereinstimmende Werte erhalten. So ergaben sich bei vier verschiedenen Versuchen, in denen die Proben nach 1—4 stündigem Stehen abgemessen wurden, für eine Ferrocyanidlösung die Werte 19,70, 19,69, 19,70, 19,71 cm^3. Bei einem anderen Versuch wurde erst nach 12 Stunden titriert und dabei 19,47 cm^3 Zinklösung verbraucht. Der Minderverbrauch, der sich auch bei längerem Stehen völlig kalifreier Calciumferrocyanidlösungen zeigt, ist darauf zurückzuführen, daß sich in der alkoholischen Lösung sehr langsam auch Calciumferrocyanid abscheidet.

Nachfolgende Zusammenstellung enthält Werte, wie sie mit verschiedenen Ferrocyanidlösungen und derselben Zinklösung erhalten wurden. Die für die einzelnen Ferrocyanidlösungen gegebenen Zahlen sind aus verschiedenen Einstellungen gewonnen. Für die Kalibestimmung wurde der Mittelwert zugrunde gelegt. Die Werte für den Kalititer der Zinklösung, das ist die Zahl, die angibt, wieviel Gramm Kalium 1 cm^3 der Zinklösung entspricht, beziehen sich der Einfachheit halber auf die Gesamtmenge des gefällten Kaliums und nicht auf den $^1/_5$ betragenden aliquoten Teil. Zu seiner Ermittlung wurden 0,7—1 g Kaliumchlorid eingewogen und in der beschriebenen Weise gelöst und gefällt. Es empfiehlt sich, sowohl beim Wechsel der Ferrocyanidlösung wie der Zinklösung den Kalititer stets durch 1 oder 2 Versuche zu kontrollieren und event. kleine Abweichungen zu berichtigen.

Tabelle 3.

Calciumferrocyanidlösung Nr.	Zinktiter der Ferrocyanidlösung	Kalititer der Zn-Lösung
1	19,77 19,82	
	19,80	0,03101
2	18,62 18,63	
	18,63	0,03083
3	16,22 16,20 16,21	
	16,21	0,03093

Die beschriebene Methode der Standardisierung hat neben dem Vorteil, daß in verhältnismäßig einfacher Weise der Löslichkeit Rechnung getragen wird, noch den Vorzug, daß eine Verunreinigung der Calciumferrocyanidlösung durch Kalium vollkommen belanglos ist. Es können deshalb die gewöhnlichen Produkte des Handels, die stets mehr oder weniger Kalium enthalten, ohne weiteres verwendet werden.[1]) Bei der Herstellung der Lösungen ist lediglich wichtig, von dem zumeist vorhandenen unlöslichen Rückstand erst nach etwa achttägigem Stehen im Dunkeln abzufiltrieren und die klaren Lösungen in braunen Flaschen aufzubewahren. Eine über die Versuchsfehler hinausgehende Titeränderung konnte bei derartig hergestellten und aufbewahrten Lösungen innerhalb mehrerer Wochen nicht festgestellt werden.

Bestimmung von Kalium allein, sowie neben Natrium.

Nachfolgende Tabelle enthält einige Belege, wie sie teils mit reinen Kaliumchloridlösungen, teils bei Anwesenheit wechselnder Mengen an NaCl erhalten wurden.

Tabelle 4.

K g	NaCl g	K gef.	% Fehler
0,3671	—	0,3664	− 0,19
0,2622	—	0,2620	− 0,08
0,1049	—	0,1047	− 0,19
0,3028	0,4	0,3029	+ 0,03
0,3214	0,4	0,3202	− 0,38
0,2116	0,6	0,2109	− 0,33
0,2646	0,5	0,2642	− 0,08

Die Werte können als befriedigend bezeichnet werden. Natriumchlorid stört, falls seine Menge 1 g nicht wesentlich überschreitet, in keiner Weise. Ist sehr viel Natrium vorhanden, so scheidet sich auch Natriumferrocyanid ab. Aus diesem Grunde wurden anfängliche Versuche mit Natriumferrocyanid an Stelle von Calciumferrocyanid aufgegeben.

Hat man Lösungen zu analysieren, die in einem 10 cm³ betragenden aliquoten Teil weniger als 0,1 g Kalium enthalten, so engt man am besten ein größeres Volumen auf etwa 10 cm³ ein und

[1]) Eine größere Menge Calciumferrocyanid wurde von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, Frankfurt a. Main, in dankenswerter Weise kostenlos zur Verfügung gestellt.

spült mit 60 cm³ der alkoholischen Calciumchloridlösung in ein Meßkölbchen über.

Die Bestimmung des Kaliums bei Anwesenheit von Sulfation bereitet keine besonderen Schwierigkeiten. Falls größere Sulfatmengen zugegen sind, ist es angebracht, die wäßrige Calciumchloridlösung und den Alkohol nicht wie bisher bereits im Verhältnis 1:1 gemischt, sondern getrennt zuzugeben, derart, daß man zuerst 30 cm³ der wäßrigen Calciumchloridlösung zur Kalilösung gibt und erwärmt. Nachdem die Hauptmenge des Sulfats als $CaSO_4$ ausgefallen ist, fügt man 30 cm³ Alkohol zu und fällt mit Ferrocyanid in der beschriebenen Weise. Gibt man sofort das alkoholische Gemisch zu, so fällt das Calciumsulfat sehr voluminös aus und adsorbiert in dieser Form offenbar in stärkerem Maße Ferrocyanid, da die auf diese Weise erhaltenen Werte etwa 1% zu hoch ausfallen. Etwas scheint das immer der Fall zu sein; die Abweichungen der unten angegebenen Analysen sind alle positiv.

Tabelle 5.

K g	Na g	SO_4 g	K gef.	% Fehler
0,3479	0,15	0,30	0,3502	+ 0,57
0,2917	0,11	0,60	0,2924	+ 0,24
0,4487	—	0,55	0,4494	+ 0,18
0,4487	—	0,55	0,4488	+ 0,02

Bestimmung des Kaliums neben Magnesium.

Falls neben dem zu bestimmenden Kalium Magnesium nur in Mengen einer wenige Prozente betragenden Verunreinigung vorhanden ist, wird das Analysenresultat nicht merkbar beeinflußt. Mit steigenden Magnesiummengen werden jedoch die Resultate im allgemeinen höher und der Fehler erreicht, falls Kalium und Magnesium ungefähr in äquivalenten Mengen vorhanden sind, 1—2%. Von vornherein wäre anzunehmen, daß die Anwesenheit des Magnesiums lediglich bewirkt, daß der ausfallende Niederschlag aus einem Gemenge von Kaliumcalciumferrocyanid und Kaliummagnesiumferrocyanid, das ebenfalls schwer löslich ist, besteht. Da aber dabei das Verhältnis K_2:$Fe(CN)_6$ konstant bliebe und das Calciumsalz das schwerer löslichere ist, dürfte das Resultat nicht beeinflußt werden. Es scheinen aber neben den reinen Alkali-Erdalkali-Doppelferrocyaniden auch Niederschläge auszufallen, in denen das Verhältnis K_2:$Fe(CN)_6$ nicht 1:1 ist, sondern die einen Teil des Kaliums durch Magnesium ersetzt enthalten. Durch eine Modifikation der Fällungsbedingungen ließ

sich aber der Einfluß des Magnesiums weitgehend beseitigen. Sie besteht darin, daß die Kaliumlösung sehr langsam zur Ferrocyanidlösung gegeben wird.

Zu 25 cm³ Calciumferrocyanidlösung werden 60 cm³ der alkoholisch wäßrigen Calciumchloridlösung gefügt, am Wasserbade auf etwa 70° erwärmt und dann sehr langsam, unter ständigem Umschwenken des Kölbchens 10 cm³ der Kaliumlösung zugegeben. Der weitere Analysengang ist der gewöhnliche. Will man die Gesamtmenge des in einem größeren Lösungsvolumen vorliegenden Kaliums bestimmen, so engt man auf 10 cm³ ein und gibt anfangs nur 30 cm³ Alkoholgemisch in das Meßkölbchen. Die restlichen 30 cm³ benutzt man dazu, die eingeengte Lösung langsam durch einen Trichter mit engem Rohr quantitativ in das Kölbchen überzuspülen.

Sind größere Magnesiummengen neben verhältnismäßig wenig Kalium vorhanden, so kommt es vor, daß die Fällung stark verzögert ist und das Kaliumcalciumferrocyanid sich nur sehr langsam abscheidet. In solchen Fällen muß man längere Zeit warten und es darf erst nach 4—5-stündigem Stehen, unter öfterem Aufwirbeln des sich absetzenden Niederschlages titriert werden. Vorteilhaft erwies sich in solchen Fällen auch die Zugabe von ein paar Tropfen Natriumsulfatlösung. Der geringe Calciumsulfatniederschlag begünstigt die Aufhebung des Übersättigungszustandes.

Die meisten Schwierigkeiten bereitete die Bestimmung des Kaliums, wenn gleichzeitig noch größere Mengen an Magnesium und Sulfat vorhanden waren. Hier addieren sich zwei Fehlerquellen, die, falls sie einzeln vorliegen, sich verhältnismäßig leicht innerhalb zulässiger Grenzen halten lassen. Sowohl bei Anwesenheit von Sulfat, wie bei Gegenwart von Magnesium besteht die Neigung, daß die Analysenresultate zu hoch werden. Im einen Fall adsorbiert der Sulfatniederschlag Ferrocyanid, im anderen Fall wird dieses, zum Teil an Magnesium gebunden, ausgefällt. Ein Ausweg konnte nur darin bestehen, entweder vor der Fällung das Magnesium oder den Calciumsulfatniederschlag zu entfernen. Es wurde letzteres, als das bedeutend einfachere, gewählt.

Die 10 cm³ betragende Kalilösung wird in einem Bechergläschen von 50 cm³ Inhalt mit ungefähr 15 cm³ einer 20%igen wäßrigen Calciumchloridlösung (20 g $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ auf 100 cm³ Lösung) versetzt, erwärmt, und dann 15 cm³ Alkohol zugegeben. Nachdem das Sulfat sich zum größten Teil abgesetzt hat, wird die heiße Lösung durch einen Trichter mit engem Rohr, in dem eine dünne Schicht

Glaswolle als Filter vorhanden ist, sehr langsam unter beständigem Umschwenken zu 25 cm³ im Meßkölbchen befindlicher Calciumferrocyanidlösung gegeben. Dabei bleibt die Hauptmenge des Sulfatniederschlages auf dem Glaswollefilter zurück. Geringe durchlaufende Mengen schaden nichts, sind im Gegenteil, falls die Fällung verzögert ist, zur Auslösung des Übersättigungszustandes wünschenswert. Zum quantitativen Überführen der Flüssigkeit aus dem Becherglas in das Meßkölbchen sowie zum Auswaschen des Niederschlages nimmt man 30 cm³ der alkoholisch-wäßrigen Calciumchloridlösung, die bei zweckmäßiger Einteilung vollkommen ausreichen. Ein, durch längere Digestion auf dem Wasserbad gewonnener wäßriger Auszug des Sulfatniederschlages darf keine oder höchstens eine weit innerhalb der Fehlergrenzen liegende spurenweise Kaliumreaktion mit Natriumkobaltinitrit geben. Wenn das Glaswollefilter nicht zu dicht genommen wird, ist die Filtration in einer viertel Stunde ausführbar. Nach kurzəm Erwärmen auf dem Wasserbad wird abgekühlt und in der gewöhnlichen Weise weiter verfahren. Falls wenig Kalium vorhanden ist, daran erkenntlich, daß die Fällung anfangs ausbleibt, bzw. nur sehr zögernd erfolgt, muß einige Stunden gewartet werden.

Tabelle 6.

K g	Mg g	SO_4 g	K gef.	% Fehler
0,3671	0,08	—	0,3681	+ 0,27
0,3671	0,08	—	0,3671	0,00
0,1274	0,18	—	0,1265	− 0,87
0,3141	0,03	0,50	0,3153	+ 0,26
0,3141	0,03	0,50	0,3144	+ 0,10
0,2244	0,05	0,47	0,2240	− 0,18
0,1795	0,06	0,47	0,1808	+ 0,72

Zusammenfassung.

Es wurde ein indirektes maßanalytisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Kaliums ausgearbeitet.

Die Methode beruht darauf, daß das zu bestimmende Kalium, dessen Menge 0,1 g nicht unterschreiten soll, in neutraler oder schwach alkalischer, alkoholisch-wäßriger Lösung mit einem gemessenen Überschuß Calciumferrocyanidlösung als schwer lösliches Kaliumcalciumferrocyanid ausgefällt wird. Das überschüssige Calciumferrocyanid wird in einem aliquoten Teil des Filtrats durch potentiometrische Titration mit Zinksulfatlösung ermittelt.

Die Einstellung der Calciumferrocyanidlösung gegen die Zinksulfatlösung erfolgt unter den Bedingungen der Kaliumanalyse und berücksichtigt eine geringe Löslichkeit des Kaliumcalciumferrocyanids, sowie eine Verunreinigung der zur Herstellung der Maßlösungen verwendeten käuflichen Calciumferrocyanidpräparate durch Kalium.

Der Titer der Zinksulfatlösung wird durch Titration bekannter Kaliummengen ermittelt.

Das Verfahren erlaubt die Bestimmung von Kalium neben Natrium, Calcium, Magnesium, sowie bei Anwesenheit von Chlor- und Sulfation. Ammoniumsalze, Bariumsalze, Nitrate, wie überhaupt alle Ionen, die unter den Bedingungen des Verfahrens schwer lösliche Ferrocyanide bilden oder auf den zurückzumessenden Ferrocyanidüberschuß oxydierend wirken, stören.

Dem Wintershall-Konzern ist das Kali-Forschungslaboratorium des Chemischen Instituts der Bergakademie Clausthal für die Zuwendung größerer Mittel, die die vorliegende Untersuchung ermöglichten, zu größtem Dank verpflichtet.

Ferner sei es mit gestattet, Herrn Professor Dr. L. Birckenbach, in dessen Institut die Arbeit ausgeführt wurde, auch an dieser Stelle für die fördernde Anteilnahme ergebenst zu danken.

Clausthal, *Chemisches Institut der Bergakademie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 27. November 1926.

Zur Kenntnis der Reaktionen in festem Zustande. VII.

Von D. Balarew.

In der letzten Zeit sind einige Reihen von Arbeiten über die Reaktionen zwischen zwei pulverförmigen Gemengen zweier Kristallarten erschienen. Dadurch hat sich die alte Frage über die Bedingungen der Möglichkeit der Reaktionen in festem Zustande aufs neue erhoben. Die Veranlassung für diese Erhebung haben einige Arbeiten von Tammann — über die Eigenschaften der Mischkristalle [1]), speziell der Befund, daß die Einwirkungsgrenze im allgemeinen über 200° verschwindet, der ein Beweis ist, daß bei dieser Temperatur die innere Diffusion schon meßbar ist, und die Entdeckung von Tammann [2]), daß beim Erhitzen einer Mischung von Si und C weit unter dem Schmelzpunkt des Siliciums eine kräftige Reaktion eintritt, und anderseits die Erfolge in der Untersuchung der Rekristallisation der Metalle.

Die Untersuchung der Frage des Platzwechsels in fester Phase ist von Tammann [3]), Hedvall [4]), Biltz [5]) und von mir [6]) in den letzten 5 Jahren ausgeführt. Die ersten 3 Autoren nehmen an, daß die von ihnen untersuchten Reaktionen zwischen festen Komponenten verlaufen und daß an der Reaktion eine gasförmige oder geschmolzene Phase nicht teilnimmt und daß in einem bestimmten Temperaturintervall der Platzwechsel — die innere Diffusion zwischen den Teilchen vieler festen pulverförmigen Kristallarten — Oxyde, Salze, Elemente — einen meßbaren Wert erreichen kann.

Van't Hoff glaubte, daß eine Reaktion zwischen festen Komponenten nur dann möglich wäre, wenn die beiden festen Stoffe

---

[1]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **107** (1919), 1.

[2]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **115** (1921), 141.

[3]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **149** (1925), 21.

[4]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **122** (1922), 181; **128** (1923), 1; **135** (1924), 49; **140** (1924), 243; **154** (1926), 1.

[5]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **150** (1925), 1.

[6]) *Z. anorg. u. allg. Ch.* **124** (1924), 117; **136** (1924), 216; **138** (1924), 349; **142** (1925), 89; **145** (1925), 117; **153** (1926), 184.

isomorph sind. Nach der Auffassung von TAMMANN, HEDVALL und BILTZ könnten über einer bestimmten Temperatur zwei Kristallarten, die eine ganz verschiedene Kristallstruktur besitzen, in Reaktion treten.

In meinen früheren Beiträgen zur Frage der Reaktion in festem Zustande habe ich gezeigt, daß einige von den Fällen, die HEDVALL untersucht hat, nicht zu den Reaktionen gehören, die zwischen zwei Kristallarten sich vollziehen. Es ist jedoch die Frage offen geblieben, ob man die anderen von den in Frage kommenden Reaktionen, deren Anzahl eine beträchtliche ist, als reine Reaktionen zwischen zwei Kristallarten auffassen könnte. Die Aufgabe dieses Beitrags ist, eine Antwort auf diese Frage zu geben und die Möglichkeit der Reaktionen in festem Zustande aufzuklären.

Bei dem nachfolgenden Text möchte ich den Namen von TAMMANN mit T., diesen von HEDVALL mit H., meinen Namen mit B. und die Temperatur des Beginns der schnellen Reaktion mit Tsch. bezeichnen.

I. Die chemischen Einwirkungen zwischen zwei pulverförmigen Kristallarten sind bisher nach fünf verschiedenen Methoden untersucht worden.

1. durch den Gang der Erhitzungskurve (T.),
2. durch den Gang der Gasentwicklungskurve (B.),
3. durch Beobachtung der Farbeänderung an der Berührungsstelle zweier Pastillen, z. B. von CuO und WO_3 (T.),
4. durch Bestimmung der chemischen Veränderung in einer Mischung, die eine bestimmte Zeit auf eine bestimmte Temperatur erhitzt wurde (H., T., B.), und
5. durch mikroskopische Untersuchung des Systems (SPRING).

Die meisten von den in letzter Zeit untersuchten festen Mischungen sind nach den Methoden 1. und 4. studiert worden. Es hat sich dabei gezeigt, daß bei einigen Mischungen in einem Temperaturintervall die Reaktion so langsam vor sich geht, daß ihr thermischer Effekt durch den Gang der Erhitzungskurve nicht nachgewiesen werden kann, während bei anderen Mischungen ein Temperaturintervall existiert, in welchem die Reaktion mit meßbarer Geschwindigkeit zu gehen anfängt. Die Grenze dieser beiden Intervalle bezeichnen T. und H. als Reaktionstemperatur des Systems. Da die meisten bis jetzt untersuchten festen Mischungen eine merkbare Wärmeentwicklung zeigen, so werde ich zuerst untersuchen, ob es unter diesen Reaktionen eine solche gibt, die wir als reine Reaktion zwischen zwei Krystallarten auffassen könnten.

II. Die Tsch. der in Tab. 1 angegebenen Mischungen liegt höher als die Temperatur, bei welcher das $CuSO_4$, $ZnSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$ und $MgCO_3$ meßbare Spannung des SO_3 bzw. CO_2 besitzen, und sind

Tabelle 1.

		Die Reaktion fängt bei T. in ° an		T. in ° der meßbaren Spannung des Säureanhydrids		
1.	$CaO + CuSO_4$	510	T., H.	$CuSO_4$	unter	400 [1])
2.	$PbO + CuSO_4$	495	T.			
3.	$CaO + ZnSO_4$	490	T.	$ZnSO_4$	„	500 [1])
4.	$MgO + ZnSO_4$	630	H.			
5.	$CaO + Fe_2(SO_4)_3$	584	H.	$Fe_2(SO_4)_3$	„	500 [1])
6.	$MgO + Fe_2(SO_4)_3$ . . .	539	H.			
7.	$CaO + MgCO_3$	523	H.	$MgCO_3$		532 [2])

also die Reaktionen in diesen Mischungen keine, die zwischen zwei Kristallarten sich vollziehen.

III. Bei den Reaktionen, die stürmisch in sehr kurzer Zeit verlaufen — bei welchen also das Aufsteigen der Erhitzungskurve sehr steil ist —, müßten unbedingt die Stellen, wo die Reaktion vor sich geht, etwas höher erhitzt sein, als der maximale Temperaturaufstieg der Erhitzungskurve der untersuchten Gemenge zeigt. In der Tab. 2 sind alle stürmischen Reaktionen gezeigt, bei welchen die maximale Temperaturaufsteigung der Erhitzungskurve über die Schmelztemperatur des einen der Komponenten des Systems bzw. über die Zersetzungstemperatur des Komponenten steigt.

Tabelle 2.

		Tsch. in °		Max. Aufstieg der Erhitzungskurve in °		Schmelztemp. in ° des	
8.	$CuO + Fe$ . . .	610	T.	über	900	Cu	1082
9.	$PbSO_4 + Fe$ . . .	540	T.		750	Pb	327
10.	$AgJ + Zn$ . . .	180	T.		600	Zn	419
11.	$CaO + MO_3$ . . .	425	T.		810	MO_3	791
12.	$3CaO + V_2O_5$ . .	300	T.	über	600	V_2O_5	656
13.	$PbO + V_2O_5$ . . .	325	T.		700	V_2O_5	656
14.	$BaO + AgNO_3$ . .	172	H.		340	$AgNO_3$	207
15.	$SrO + AgNO_3$ . .	172	H.		280	$AgNO_3$	207
16.	$PbO + AgNO_3$ . .	170	H.		250	$AgNO_3$	207
17.	$CaO + Ag_2SO_4$ . .	422	H.		600	Ag_2SO_4	651
18.	$PbO + Ag_2SO_4$ . .	425	T.		610	Ag_2SO_4	651
19.	$Si + C$	1200	T. [3])	über	1580	Si	1420

Alle diese Reaktionen sind also in dem Temperaturintervall des schnellen Verlaufs keine Reaktionen zwischen zwei Kristallarten.

---

[1]) L. Wöhler, W. Plüddemann und B. Wöhler, *Ber.* **41** I (1908), 703.

[2]) A. Hedvall, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **98** (1916), 55.

[3]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **118** (1921), 141.

IV. Von den bis jetzt untersuchten 157 festen Systemen sind 42 BaO- und 19 SrO-Systeme.

In meinen früheren Beiträgen zur Frage habe ich gezeigt, daß das BaO und SrO stark hygroskopische Substanzen sind und immer größere Mengen Wasser in Form von Hydraten enthalten. $Ba(OH)_2$ und $Sr(OH)_2$ schmelzen bei etwa 387 bzw. etwa 495°. Da die beiden Oxyde immer eine feine poröse Masse besitzen, so wird ihre große Oberfläche — äußere und innere — mit einer dickeren bzw. dünneren Schicht von Hydraten bedeckt. Der gesamte Hydratgehalt des BaO-Präparats, mit welchem H. und T. gearbeitet haben, steigt bis 20% von dem Gewicht des BaO. Meine Untersuchungen haben aber gezeigt, daß in der Dauer des Zerreibens, des Mischens und des Erhitzens der Wassergehalt in den Systemen bis 43% steigen kann. Bei Eutektikum des Systems $BaO \cdot Ba(OH)_2$ bzw. $SrO \cdot Sr(OH)_2$ wird also die ganze äußere und innere Oberfläche aller Teilchen mit einer Schicht von geschmolzenem Hydrat bedeckt. Beim Durchstudieren der Erhitzungskurve aller BaO- und SrO-Systeme sieht man, daß der steile Teil der Kurve weit die Schmelztemperatur des $Ba(OH)_2$ bzw. $Sr(OH)_2$ überschreitet. In allen obenerwähnten BaO- und SrO-Systemen vollzieht sich also die Reaktion unter Teilnahme einer Flüssigkeit.

V. Bei der Tsch. bzw. dem maximalen Temperaturaufstieg der Erhitzungskurve besitzt eine der Komponenten in den in Tab. 3 angegebenen Systemen meßbare Dampfspannung.

Tabelle 3.

		Tsch. in °	t in ° bei Beginn meßbarer Verdampfung des		
82.	$CaO + Sb_2O_3$	490 T.	Sb_2O_3	400	
83.	$MgO + Sb_2O_3$	500 T.			
84.	$PbO + Sb_2O_3$	400 T.			
85.	$ZnO + Sb_2O_3$	485 T.			
86.	$NiO + Sb_2O_3$	600 T.			
87.	$CuO + Sb_2O_3$	420 T.			
88.	$PbO + ZrO_2$	700 T.	PbO	700	
		Max. Aufstieg der Erhitzungskurve in °			
89.	$PbO + MoO_3$	700 T.	MoO_3	unter 600	
90.	$PbO + WO_3$	700 T.	WO_3	600	(S. 97)
91.	$CaO + WO_3$	750 T.			
92.	$FeO + WO_3$	700 T.			
93.	$BeO + MoO_3$	600 T.	MoO_3	unter 600	

VI. Die Erhitzungskurve des Systems Fe + PbO zeigt von 460° an einen sehr kleinen thermischen Effekt. Bei dem so großen

Wärmeeffekt der Reaktion

$$100.\quad Fe + PbO = Pb + FeO + 15{,}2\ Cal\quad T.$$

würde, falls dieselbe wirklich teilweise unter diesen Bedingungen stattgefunden hat, das freigewordene Blei schmelzen — Schmelztemperatur 327° — und müßte darum die Reaktion spontan bis Ende verlaufen. Meine Versuche haben gezeigt, daß die Erhitzungskurve des freien Eisenpulvers auch eine schwache Abweichung von diesem Temperaturgebiet, sicherlich wegen der Oxydation des Eisens, zeigt.

VII. Die Prozesse in den Systemen

Tabelle 4.

		Tsch. in °			Tsch. in °
101.	$ZnS + CdO$ . . .	400 T.	$PbS + CdO$	400 T.
102.	$ZnS + PbO$ . . .	400 T.	$ZnS + CuO$	400 T.

sind auch keine Reaktionen zwischen zwei Kristallarten, weil einerseits sich bei ihrer Ausführung in Anwesenheit von Sauerstoff und Wasserdämpfen von den Sulfiden freier Schwefel entwickelt, anderseits eine Reihe von Oxydationsprozessen dabei, unter Bildung von Sulfaten, stattfindet, welche Sulfate in sehr kompliziertem Gleichgewicht mit dem Schwefelsäureanhydrid stehen.

VIII. Durch die Entwicklung von freiem S aus dem ZnS und durch die Verbindung desselben mit dem freien Mg erklärt sich der kleine Effekt auf der Erhitzungskurve des Systems

$$105.\quad ZnS + Mg = MgS + Zn\quad T.$$

Falls unter diesen Bedingungen (440°) eine Umsetzung wirklich stattfinden würde, so würde dabei das freigewordene Zn schmelzen und müßte die Reaktion spontan bis zu Ende verlaufen.

IX. Es fällt auf, daß CeO_2, das beim Erhitzen so beständig ist, in einem verhältnismäßig niedrigen Intervall der Temperatur mit folgendem Oxyde reagiert.

In diesem Falle ist jedoch der Gang der Reaktion nicht einfach — man erhält bei dieser Erhitzung nicht die Salze des CeO_2, sondern diese des Ce_2O_3. Die Existenz des letzteren Oxyds als freie Verbindung ist bis jetzt nicht mit Sicherheit bestätigt und könnte man daher den Gang der erwähnten Reaktionen nicht deuten, ehe seine Eigenschaften und speziell Schmelztemperatur, Dampfspannung, Kristallstruktur erkannt werden.

X. Die Umsetzung in dem System $FeSO_4 + CaO$ (H.) geht, unter Bildung von FeO und $CaSO_4$, nicht einfach, sondern findet bei derselben Reaktion die Bildung von $CaSO_4$, Fe_2O_3 und SO_2 statt. Bei dieser Komplizierung des Ganges der Reaktion muß dieselbe außer unserer Betrachtung bleiben.

XI. Die Reaktion zwischen CuO und WO_3 (T.) beginnt bei 600° — vom Pyrometer bei Aufnahme der Erhitzungskurve gezeigt. Durch spezielle Versuche hat WESTERHOLDT die Geschwindigkeit gemessen, mit welcher das gepreßte CuO und gepreßtes WO_3 bei 620 bzw. 770°, ferner das gepreßte PbO mit WO_3 bei 700° reagieren.

Ich habe ganz reine WO_3 dargestellt[1]), indem ich zu einer konzentrierten Lösung von $NaWO_4$ (pro Analysi KAHLBAUM) beim Sieden konzentrierte (1 : 1) HCl und 7% HNO_3 zugefügt habe. Nach achtmaligem Dekantieren wurde der Niederschlag durch ein Membranfilter filtriert und mit verdünnter HCl ausgewaschen, bis das Filtrat fast keine Reaktion des Na — Flammenfärbung — gibt. Das bis 160° getrocknete WO_3 wurde in einem Mörser fein zerrieben und dann bis 600—700° in einem Porzellantiegelrohr 30 Minuten lang erhitzt. An die kälteren Stellen des Tiegels kleben sich dunkelviolette Kristalle — mit glänzenden Flächen, die beim Zerbrechen dunkelbraune Nuance zeigen. Genau dasselbe Sublimat erhält man, wenn dieselbe Masse mehrmals wiedererhitzt wird. Es ist also das reine WO_3 bei 600° bereits meßbar flüchtig und geben uns darum die Messungen WESTERHOLDT's kein Bild über die Diffusionsgeschwindigkeit der beiden in Frage kommenden festen Komponenten.

XII. Die Ergebnisse von H. bezüglich der Reaktionen zwischen den Erdalkalioxyden und Sulfiden, Carbiden, Siliciden und Phosphiden können nicht als solche betrachtet werden, die uns das Eintreten der Reaktion zwischen zwei Kristallarten zeigen, da zweifellos der Gang der Reaktionen in dem Fall kein einfacher ist. Die Komplizierung dieser Frage wird klar, wenn man die Resultate von W. BENDERES und E. GOUDBAU[2]) durchstudiert. So z. B. geht von dem auf S. 95[2]) abgebildeten Diagramm hervor, daß in Dauer des

---

[1]) ABEGG's Handbuch der anorg. Chem. IV (1921), 787.

[2]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **126** (1923), 95.

Oxydationsprozesses des CuS 6 verschiedene Gleichgewichte existieren können, von welchen ein jedes seine eigene Gasspannung besitzt. Nach H. findet der Platzwechsel in dem System $CaO + Cu_2S$ in O_2 bei $372^0 \pm 3$ statt. Bei dieser Temperatur besitzt die SO_2-Spannung in dem System

$$Cu_2S + 2CuSO_4 \rightleftarrows Cu_2O + SO_2$$

einen Wert von etwa 300 mm.

XIII. Von allen 147 bisher von T., H., B. und Biltz untersuchten kräftigen Reaktionen zwischen zwei festen Komponenten verläuft also die Reaktion im Temperaturintervall der meßbaren Anfsteigung der Erhitzungskurve in 114 Systemen zweifellos nicht zwischen zwei festen Phasen sondern zwischen einer festen und einer flüssigen, oder einer festen und einer gasförmigen, oder einer flüssigen und einer gasförmigen; in 18 Systemen ist der Gang der Reaktion nicht einfach und sind die Intermediärprodukte nicht bekannt.

XIV. Auf welche Art und Weise man arbeitet, um die Erhitzungskurve eines pulverförmigen Gemenges aufnehmen zu können, ist von T. und H. ausführlich beschrieben worden. Bei ununterbrochener Steigung der Temperatur kommt der Wärmestrom von dem Heizrohr heraus und erwärmt zuerst das Tiegelrohr, durch die Wände des letzteren erwärmt sich das Gemenge, letzteres erwärmt die Schutzröhrchen des Pyrometers und erst dann wird das Köpfchen des Pyrometers erwärmt. Es unterliegt keinem Zweifel, daß bei dieser Erwärmungsweise und bei verhältnismäßig großer Erhitzungsgeschwindigkeit (1—3° in der Sek.) der Unterschied zwischen der Temperatur der inneren Wände des Tiegelrohres und der von dem Pyrometer gezeigten Temperatur ziemlich bedeutend sein wird. Jetzt aber versuchte ich direkt diesen Unterschied vermittels zweier Pyrometer, von denen das eine ohne Schutzröhrchen bis auf den Boden des Tiegelrohres in eine Masse von MgO hineingesteckt wurde, das andere mit Schutzröhrchen — letzteres von dem Physikochemischen Institut in Göttingen geliefert, Dicke der Wände 0,6 mm — etwa $^1/_2$ cm von dem Boden entfernt und sich mitten der MgO-Masse befindend, zu bestimmen. Es hat sich herausgestellt, daß der Unterschied zwischen den von beiden Pyrometern gezeigten Temperaturen bei einer Erhitzungsgeschwindigkeit von $1^1/_2{}^0$ in der Sek. über 300° erreichen kann. Bei Anwendung von Schutzröhrchen mit dickeren

Wänden, Einstellung des Pyrometers höher von dem Boden des Tiegelrohres und beim Arbeiten mit größerer Erhitzungsgeschwindigkeit muß dieser Unterschied noch größer sein. H. hat bei seinen Versuchen 0,3 g Substanz verwendet. In der Arbeit von T. ist über das Quantum der Gemenge, mit welchen die Versuche vorgenommen worden sind, nichts erwähnt.

XV. Der soeben gegebene Befund läßt uns annehmen, daß bei Tsch. der Systeme 130, 131 $NiO \cdot V_2O_5$ und $CuO \cdot V_2O_5$ — 515 bzw. 550°, der größte Teil der Masse in der Tat höher als die Schmelztemperatur des V_2O_5 mit welchem KALSING gearbeitet hat — 656°, erwärmt ist. Das reine V_2O_5 schmilzt bei 800°.

Dasselbe gilt auch für das System 132 $CaO \cdot AgNO_3$ — Tsch. 172°, Schmelztemperatur des $AgNO_3$ 207°.

XVI. Die übrigen 5 Systeme von der Tab. 4 habe ich aufs neue untersucht. Um möglichst genau die Tsch. der Gemenge zu bestimmen, wurde das Pyrometer nur 0,3 mm über den Boden des Tiegelrohres hineingesteckt.

$MgO \cdot MoO_3$. Die Tsch. liegt bei 500°. Die Reaktion verläuft kräftig und die Temperatur steigt schnell bis 600° — Temperatur, bei welcher das MoO_3 meßbare Dampfspannung besitzt.

$MgO \cdot WO_3$. Tsch. — 615°. Die Temperatur steigt bis 800°. Schon bei 615° besitzt das WO_3 merkliche Dampfspannung und Abdampfungsgeschwindigkeit.

$FeO \cdot MoO_3$. Der thermische Effekt der Reaktion ist sehr klein. Die Abweichung der Erhitzungskurve von ihrem normalen Gang beginnt bei 600°.

$CaO \cdot PbSO_4$. Die beiden Präparate wurden zuerst bis 900 bzw. 600° erhitzt. Die Reaktion beginnt bei 680°. Das Eutektikum des Systems $PbO \cdot PbSO_4$ liegt bei 750°[1]) — also 130° unter der Schmelztemperatur des PbO. Nimmt man in Betracht das im Punkte XIV Festgestellte, so wird es zweifellos, daß die Umsetzung in dem in Frage kommenden System merklich zwischen geschmolzenem Eutektikum und festem CaO anfängt und verläuft.

$PbO \cdot MgSO_4$. Reine und getrocknete Komponenten dieses Systems geben bei deren Erhitzung keine merkliche Abweichung auf der Erhitzungskurve bei 700°.

---

[1]) LANDOLT's Tabellen 1923 I, 619.

XVII. Es verlaufen also in der Tat alle bisher untersuchten Reaktionen zwischen zwei Kristallarten, welche Reaktionen einen klaren thermischen Effekt auf der Erhitzungskurve zeigen und deren Gang einfach ist, in Anwesenheit einer Flüssigkeit oder sie sind in der Tat einfach Destillationsprozesse.

Bei der Ausführung dieser Arbeit waren mir die Herren S. Kowandziew und K. Kubeliew behilflich. Ich spreche ihnen hierdurch meinen Dank aus.

Sofia, *Institut für Anorganische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen 8. Dezember 1926.

Zur Kritik des Herrn Balarew.

Von G. Tammann.

Seit fünf Jahren behauptet Herr Balarew, daß Reaktionen zwischen zwei Kristallarten gar nicht vor sich gehen können, daß sie nur vorgetäuscht werden; in Wirklichkeit vollziehen sie sich als Destillationsprozesse oder unter Vermittlung einer Schmelze. Diese Auffassung sucht er jetzt am ganzen vorliegenden Material über die Reaktionen in pulverförmigen Gemengen zweier Kristallarten zu erweisen.

Theoretische Gründe gegen die Möglichkeit von Reaktionen zwischen zwei Kristallarten gibt es nicht. Herr Balarew postuliert aber die Unmöglichkeit solcher Reaktionen.

Bringt man zwei Kristalle miteinander in Berührung, zwischen denen eine chemische Reaktion sich vollziehen kann, so muß sich die Bildung der neuen Phase vollziehen, denn an der Berührungsstelle herrschen Bedingungen, die dauernd nicht bestehen können. Aber schon die Bildung einer Molekülschicht der neuen Phase kann die weitere Reaktion hemmen, daher scheint es, daß bei gewöhnlicher Temperatur Kristalle und amorphe Körper nicht miteinander reagieren. Erhöht man aber die Temperatur so weit, daß in den drei Phasen die innere Diffusion merklich wird, so muß sich die gebildete Schicht verdicken, die Reaktion unter Wärmeentwicklung vorwärts gehen.

Diese Verdickungsgeschwindigkeit kann, wie die neueren Erfahrungen lehren, so groß werden, daß Reaktionen in pulverförmigen Mischungen zweier Kristallarten stürmisch werden und praktisch zu Ende verlaufen.

Aus der Legierungskunde sind eine Reihe von reversiblen Reaktionen bekannt, bei denen ein Mischkristall sich in zwei bestimmt orientierte Kristallarten spaltet, oder aus zwei Kristallarten eine neue entsteht. Die bestimmte Orientierung der entstandenen Kristalle hat man als einen Beweis dafür angesehen, daß sie sich nicht durch einen intermediären Schmelz- oder Sublimationsprozeß gebildet haben.

Um seinen Satz über die Unmöglichkeit von Reaktion zwischen zwei Kristallarten zu halten, hätte Herr Balarew auch hierauf eingehen müssen.

1. In seiner Tab. 1 stellt Herr Balarew eine Reihe von Reaktionen zwischen Oxyden und Sulfaten zusammen, mit der Bemerkung, daß bei der Temperatur des Reaktionsbeginns der Dampfdruck des SO_3 aus den Sulfaten merklich ist, und sagt, daß folglich diese Reaktionen nicht zwischen zwei Kristallarten verlaufen, sondern als Destillationsprozeß des SO_3 aufzufassen sind.

Der Dissoziationsdruck des $CuSO_4$ beträgt nach L. Wöhler bei der Temperatur des Reaktionsbeginns von PbO auf $CuSO_4$ 495° rund 37 mm, die Luft, welche die Körner von PbO und $CuSO_4$ umgibt, enthält also bei dieser Temperatur 5% SO_3. Ob unter diesen Verhältnissen die Diffusion des SO_3 zum PbO wirklich hinreicht, um den schnellen Umsatz zu erklären, scheint fraglich. Ferner reagieren Dämpfe auf feste Körper in der Regel unter Bildung dünner Schichten, welche ihre weitere Einwirkung außerordentlich verzögern. Aus diesen Gründen habe ich geglaubt, daß der Destillationsprozeß bei solchen Reaktionen von untergeordneter Bedeutung ist.

Folgender Versuch, den Herr Dr. Schwarzkopf ausführte, soll hierüber entscheiden.

Mit zunehmendem Luftdruck in einer lockeren Pulvermischung wird die Diffusion des SO_3 verlangsamt werden. Wenn die Reaktion durch die Destillation von SO_3 zum PbO bedingt wird, so müßte die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen PbO und $CuSO_4$ proportional dem wachsenden Luftdruck im Reaktionsgemisch abnehmen.

Erhitzungsgeschwindigkeit kurz vor Eintritt der Reaktion in Grad pro 1 sec	Beginn der Reaktion in Grad	Lufdruck in der Mischung in mm	Umsatz
1,2	510	188	430
1,2	515	380	410
1,2	500	750	380

Der Umsatz ist proportional dem Flächenstück zwischen der ersten und der zweiten Erhitzungskurve bis zur Temperatur des Knicks auf der ersten Erhitzungskurve. Diese Flächenstücke sollten proportional der Diffusionsgeschwindigkeit des SO_3 sein, und diese umgekehrt proportional dem Luftdruck im Reaktionsgemisch. Das trifft aber nicht zu. Der Umsatz nimmt mit sinkendem Luftdruck nur wenig zu, sollte aber, wenn es sich um einen Destillations-

prozeß handeln würde, auf das vierfache wachsen. Der Hauptteil des Umsatzes geht also durch Durchdringung der sich berührenden Körnchen von $CuSO_4$ und PbO vor sich, der Destillationsprozeß SO_3 zum PbO spielt eine ganz untergeordnete Rolle.

2. In der Tab. 2 zählt Herr BALAREW die stürmisch verlaufenden Reaktionen auf, und weist darauf hin, daß während der Reaktion die Temperatur so hoch steigt, daß einer der beiden Ausgangsstoffe schmilzt. Daher verlaufen nach BALAREW diese Reaktionen nicht zwischen zwei Kristallarten.

Damit aber diese Temperatur eintritt, muß durch die Reaktion die hinreichende Wärmemenge entstehen, also geht die Reaktion offenbar anfangs zwischen zwei festen Stoffen vor sich, und darauf kommt es an. Man wird also nicht sagen dürfen, daß es keine Reaktionen gibt, die zwischen zwei Kristallarten verlaufen.

Auch wenn eines der Reaktionsprodukte im Verlauf der Reaktion flüssig wird, darf man nach BALAREW nicht sagen, daß die Reaktion nicht zwischen zwei Kristallarten einsetzt.

3. Von allen Reaktionen, an denen BaO oder SrO teilnehmen, nimmt Herr BALAREW an, daß ihre Hydrate reagieren, obwohl ihm von HEDVALL[1]) mitgeteilt wurde, daß auch die wasserfreien Oxyde, wenn auch langsamer, reagieren. Die Temperatur des Beginns der Reaktion wird durch den Wassergehalt nicht beeinflußt. Dem erlaube ich mir hinzuzufügen, daß auch BaO und SrO durch Calcinieren der Carbonate hergestellt und im heißen Rohr mit der zweiten Komponente gemischt, bei denselben Temperaturen zu reagieren beginnen, bei denen die feuchten Oxyde in Reaktion treten. Die betreffenden Erhitzungkurven findet Herr BALAREW in dieser Zeitschrift 149 (1925), S. 47.

Wenn der Einfluß von Wasserdampfspuren auf die Temperatur des Beginns der Reaktion, so groß wäre, wie es sich Herr BALAREW vorstellt, so wäre zu erwarten, daß zwischen den Temperaturen des Beginns der Reaktion eines leicht wasserfrei zu erhaltenden Oxydes wie PbO einerseits und CaO andrerseits große Unterschiede bestehen, aber das PbO reagiert nicht selten bei tieferen Temperaturen als das CaO.

4. Von der Reaktion:

$$Fe + PbO = Pb + FeO + 15{,}2 \text{ cal},$$

die bei 460° einsetzt und nur wenig Wärme entwickelt, meint Herr

---

[1]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **140** (1924), 246.

Balarew, daß sie gar nicht eingetreten ist, denn wenn sie eingetreten wäre, so müßte sie zu Ende verlaufen, da das Pb sich als flüssiges abscheidet. Daher ist anzunehmen, daß die beobachtete Wärmeentwicklung von der Oxydation des Fe durch den Luftsauerstoff herrührt. Die erste Behauptung ist so befremdlich, daß man sie für einen Schreibfehler hält, aber bei der Reaktion von Mg auf ZnS wird sie wiederholt. Die zweite Behauptung geht gegen das Äquivalenzgesetz, woher soll die hinreichende Sauerstoffmenge in das fest um das Thermoelement gestampfte Reaktionsgemisch gelangen, wenn die Luft aus dem geschlossenen Reaktionsrohr durch N_2 verdrängt war?

Herr Balarew hätte sich nach dem Erhitzen des Reaktionsgemisches überzeugen können, daß in demselben Bleikörnchen vorhanden waren, er hätte auch leicht quantitativ den Umsatz bestimmen können.

5. Von den Reaktionen der Sulfide und Oxyde Tab. 6 sagt Herr Balarew, daß in Gegenwart von Sauerstoff und Wasserdampf sich Sulfate bilden, die mit den Oxyden und Sulfiden in sehr komplizierten Gleichgewichten stehen. Dazu ist zu sagen, daß die Gegenwart von Wasserdampf und Sauerstoff ausgeschlossen war, warum Herr Balarew ihre Gegenwart bei unseren Versuchen annimmt, kann ich nicht erraten.

6. Für die Reaktionen des CeO_2 mit MoO_3 oder SiO_2 kann Herr Balarew keinen Grund ihres Eintretens finden, sie setzen bei 200° bzw. 290°, also zu tief ein, um Destillationsprozesse und Eutektika anzunehmen. Was er an Erklärungen hinzufügt, ist unverständlich.

7. Die Reaktion von WO_3 auf CuO führt Herr Balarew auf eine Destillation des WO_3 bei 600° zurück, da er glaubt nachgewiesen zu haben, daß WO_3 bei 600—700° in dunkelvioletten Kristallen mit dunkelbraunen Bruch bei jener Temperatur sublimiert. Darauf ist zu bemerken, daß Herrn Balarew's Sublimat seiner Farbe wegen nicht WO_3 gewesen sein kann. Bei 650° im Glasrohr ist auch im Laufe einer Stunde von einer Sublimation des WO_3 nichts zu erkennen, sogar beim Schmelzpunkt (1460°) ist die Sublimation sehr gering. Auf den Doppelpastillen von WO_3 und CuO wären nach dem Erhitzen auf 770 oder 620° auf dem schwarzen CuO, die gelben Kristalle von WO_3 oder die roten von $CuWO_4$ leicht zu erkennen gewesen, wenn eine Sublimation des WO_3 eingetreten wäre, aber ein solcher Anflug wurde nicht beobachtet.

Herr Balarew hat sich aber bezüglich der Flüchtigkeit des WO_3 geirrt.

MoO_3 ist viel flüchtiger als WO_3 und doch sind die Temperaturen des Beginns der Reaktionen beim WO_3 nicht selten erheblich niedriger als beim MoO_3 oder wenig verschieden, nur auf CaO reagiert WO_3 bei merklich höherer Temperatur als MoO_3. Auch der Umsatz ist bei beiden in der Regel nicht verschieden. Bei der Wirkung von MoO_3 auf CaO ist er größer als bei der von WO_3 und bei der Wirkung auf FeO findet sich die umgekehrte Beziehung.[1])

Auch diese Erfahrungen sprechen nicht dafür, daß ein Destillationsvorgang den Verlauf dieser Reaktionen bestimmt.

8. Herr Balarew sucht auch die Korrektion zu bestimmen, der unsere Bestimmungen der Temperaturen des Beginns der Reaktion bedürftig sind. Er bestimmt die Temperatur an der inneren Wand des Erhitzungsrohres und die in der Mitte einer Füllung des Rohres mit MgO bei einer Erhitzungsgeschwindigkeit von 1,5° pro Sek. und findet die Differenz zu 300°. Ferner sagt er, daß Beträge bis zu dieser Differenz unseren Bestimmungen der Temperaturen des Beginns der Reaktion hinzuzufügen sind, um die wahren Temperaturen zu erhalten, dann aber ergibt sich für eine Reihe von Reaktionen, daß die eine Ausgangskomponente zu Beginn der Reaktion schon flüssig geworden ist.

Bei der Bestimmung der Temperatur des Reaktionsbeginns kommt es aber auf das Temperaturgefälle vom Rande zur Mitte des Reaktionsgemisches gar nicht, oder nur sehr wenig, an. Eine Korrektion für die Durchlässigkeit des Schutzrohres des Thermoelementes ist an unseren Bestimmungen der Temperatur des Reaktionsbeginnes anzubringen, sie hat aber das entgegengesetzte Vorzeichen der Balarewkorrektion, und dürfte um 10° bei unseren Versuchsbedingungen liegen.

Führt man in die Mitte des Reaktionsgemisches ein geschütztes und ein ungeschütztes Thermoelement ein, so zeigt zu Beginn der Reaktion das ungeschützte Element eine um rund 10° tiefere Temperatur als das geschützte, was ja auch ganz verständlich ist. Nimmt man die Erhitzungskurven für dasselbe Reaktionsgemisch mit geschütztem und ungeschütztem Thermoelement auf, so findet man die Temperatur des Beginns der Reaktion beim geschützten Element immer etwas höher als beim ungeschützten. Beispielsweise

---

[1]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **149** (1925), 36 u. 37.

wurde die Temperatur des Beginns der Reaktion zwischen $WO_3 + CuO$ (7 g) mit geschütztem Element bei 3 Versuchen zu $600^0 \pm 3^0$ gefunden, mit dem ungeschützten bei 3 Versuchen zu $591^0 \pm 4^0$. Die Differenz von 9^0 wurde von den früheren Bestimmungen der Temperaturen des Reaktionsbeginns nicht abgezogen, weil häufig diese nur bis auf $\pm 5^0$ aus der Abweichung bei den Erhitzungskurven der ersten und der zweiten nach der ersten Erhitzung bestimmbar waren. Man hat aber im Auge zu behalten, daß unsere Bestimmungen Temperaturen geben, die etwas höher, bis 15^0, liegen als die wahren Temperaturen des Reaktionsbeginns.

Auf den ersten Angriff des Herrn BALAREW habe ich geschwiegen, der zweite energischere durfte nicht ohne Zurückweisung der vorgebrachten, ganz verkehrten, Dinge bleiben.

Göttingen, *Institut für physikalische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Dezember 1926.

Beitrag zur Natur des Basenaustausches.

Von Ernst Biesalski.

Der Basenaustausch ist ein in der Chemie eigenartiger Vorgang, der in der Hauptsache auf die meisten der natürlich vorkommenden Zeolithe, sowie auf ihre künstlichen Gegenstücke, die Permutite, beschränkt zu sein scheint.

Die gesteinsbildenden Zeolithe[1]) sind kristallin, ihre im Ackerboden vorkommenden Analoga — von höchster Bedeutung für diesen — amorph, desgleichen die Permutite, die wieder für die Wasserenthärtung von großem praktischen Interesse sind.

Beide Klassen sind wohldefinierte Verbindungen, nämlich wasserhaltige Aluminiumalkali- oder -erdalkalisilicate, von denen solche, die ihr Alkali direkt an Aluminium gebunden haben, die sogen. Aluminatsilicate, insbesondere der Permutit, nach R. Gans[2]), die höchste basenaustauschende Wirkung zeigen. Alle aber enthalten sie neben wechselnden Mengen Kieselsäure und Wasser immer beispielsweise 1 Mol Al_2O_3 auf 1 Mol Na_2O. Das Aluminium kann ferner durch sehr viele andere dreiwertige Metalle, die Kieselsäure durch Titan oder Zinn vertreten werden, ohne daß in allen diesen Fällen die Fähigkeit des Austausches aufgehoben wird.

Der Vorgang des Basenaustausches ergibt sich nun ganz allgemein und kurz gesprochen so, daß das feste Substrat, der Zeolith oder Permutit, in Berührung mit der wäßrigen Lösung eines Elektrolyten[3]) durch eine Art Platzwechsel seines Basenions mit dem des

---

[1]) Dazu gehören ihrer Zusammensetzung nach auch glasige Silicate, wie sie als verbindende Grundmasse in manchen vulkanischen Ergußgesteinen und deren Tuffen vorkommen; sie zeigen gleichfalls einen verhältnismäßig guten Basenaustausch.

[2]) *Jahrb. d. Kgl. pr. Geolog. Landesanst.* **26** (1905), 179; **27** (1906), 63; **34** (1913), 242; *Centralblatt f. Min., Geol. u. Pal.* 1913, 699 u. 728; 1914, 273, 299 u. 365.

[3]) Dazu können gehören: alle Alkalien und Erdalkalien, die meisten Schwermetalle, ferner dreiwertige Erden, organische Basen, basische Farbstoffe, wie Methylenblauchlorid, und sogar das H-Ion.

Elektrolyten den Austausch bewerkstelligt, und zwar Ion gegen Ion. Wir befinden uns also im Gebiet der Reaktionen an der Phase fest-flüssig, die in diesem Falle dadurch gekennzeichnet ist, daß es sich bei der festen Phase um salzartige oder, da wir weiterhin auch typische Gele einbeziehen müssen — allgemein um ionogene Körper und ferner um wäßrige Lösungen von meist ausgeprägten Elektrolyten handelt, womit sich gleichzeitig die genaue Begrenzung für die spätere Betrachtung ergibt.

Charakteristisch ist ferner für den Basenaustausch, daß nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung der Vorgang mit einer entsprechenden Salzlösung reversibel gemacht werden kann.

Unbestritten ist heutzutage folgendes:

1. Der Austauschvorgang ist ganz streng eine Ionenreaktion, die sich nur auf das Kation beschränkt; das Anion ist träge und beteiligt sich nicht an der Reaktion. Zwar ist das Anion der Salzlösung nicht ganz ohne Bedeutung für den Verlauf und das Ausmaß des Austausches, doch verbleibt es immer in der Lösung und verbindet sich hier mit dem ausgetauschten Kation.

2. Zwischen dem festen Zeolith- oder Permutitkörper und der Lösung besteht ein Gleichgewicht, das sich in den meisten Fällen sehr schnell einstellt. Hierfür ist von Bedeutung der Zerteilungsgrad des Substrates, eine mehr untergeordnete Rolle spielt die Temperatur, während die Verdünnung im allgemeinen nur dann von größerem Einfluß ist, wenn es sich um Salze von verschiedener Wertigkeit handelt.

3. Der Austausch findet immer in äquivalenten Mengen statt, es entstehen Verbindungen von stöchiometrischen Verhältnissen.

Damit, so sagen die chemisch eingestellten Betrachter, entfällt der Basenaustausch in das Gebiet der chemischen Reaktionen.

Hier aber beginnt eine Diskussion, die so alt ist wie die Entdeckung des Basenaustausches selbst.

Es wird nämlich auf der anderen Seite von der Kolloidchemie ein Adsorptionsvorgang angenommen, der meist als „Austauschadsorption“ bezeichnet wird. Neben den allgemeinen adsorptionellen Merkmalen, wie schneller Einstellung des Gleichgewichtes, geringer Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes von der Temperatur, wird besonders die Tatsache angeführt, daß die allgemein für Adsorptionsvorgänge angewandte Freundlich'sche Adsorptionsiso-

therme auch auf den Basenaustausch bezogen und diesem Vorgang gerecht werden kann.

Auch dies kann nicht bestritten werden, wiewohl mancherlei an Gründen gegen eine allgemeine Anwendung des genannten Gesetzes von verschiedenen Seiten angeführt wird. Man begegnet in der Kolloidchemie der FREUNDLICH'schen Regel als einem sozusagen klassisch gewordenen Argument für Adsorptionsvorgänge und deshalb kann auf die angeführten Einwände hier nicht eingegangen werden, die genannte Regel soll in vorliegendem als feststehende und allgemein gebrauchte Formel angesehen und dementsprechend angezogen werden. Überhaupt würde die Aufführung des ganzen „Für und Wider" auf diesem vielumstrittenen Gebiete, der verschiedenen Theorien und ihrer Beweisführung den Umfang der vorliegenden Arbeit weit überschreiten; sie beschränkt sich darauf, mehr durch Zusammenfassung und Herausheben einiger besonders in die Augen fallender Tatsachen eine bestimmte Umgrenzung und Charakterisierung zu ermöglichen. Soviel aber sei noch erwähnt, daß, nachdem die Kolloidchemie im Laufe ihrer Entwicklung die Adsorptionsvorgänge bis weit in das Gebiet der chemischen Reaktionen ausgedehnt wissen wollte, dieses Bestreben in neuerer Zeit eine Art Reaktion hervorgerufen hat. Letztere will umgekehrt die Wirkungsweise rein chemischer Vorgänge auf ausgedehnte Gebiete des von der Kolloidchemie beanspruchten Geltungsbereiches angewendet haben und erklärt zum Teil sehr weitgehend Adsorptionsvorgänge durch rein chemische Betrachtungsweise. An neueren Veröffentlichungen solcher Art seien hier nur erwähnt die von E. A. FISCHER[1]) und von KOLTHOFF[2]); auch MICHAELIS und RONA[3]) erklären am Schlusse ihrer Arbeit über Adsorption von Elektrolyten, daß dabei einer rein chemischen Betrachtungsweise keine Hindernisse entgegenstünden. Ob solche Anschauungen von Einfluß waren, sei dahingestellt, jedenfalls räumt FREUNDLICH[4]) in seinem Lehrbuch in objektiver Weise ein, daß für den Vorgang des Basenaustausches an Zeolithen und Permutiten die rein chemische Betrachtungsweise mitsprechen könnte, und ZSIGMONDY[5]) verfährt ähnlich.

---

[1]) *Trans. Faraday Soc.* **20**, 599; *Zbl.* 1925, II, 977.
[2]) *Kolloid-Z.* **30** (1922), 35; dazu Kritik von Wo. OSTWALD, l. c., S. 254.
[3]) *Biochem. Zeitschr.* **97** (1919), 58ff.
[4]) *Kapillarchemie* 1923.
[5]) *Kolloidchemie* 1925.

Wie noch gezeigt werden soll, begrenzen bei den hier angestellten Betrachtungen mehr als in anderen strittigen Gebieten Gründe und Gegengründe den Ausschlag der Entscheidung. Wenn trotzdem die vorliegende Arbeit den Basenaustausch als einen Vorgang ansieht, der sich eng den rein chemischen Reaktionen anschließt, so sind dafür in erster Linie die Schlußfolgerungen des Ganzen maßgebend, nach denen sich für das angezogene Thema in all seinen Abwandlungen das Überwiegen eines abgestuften chemischen Moments ergibt; dies alles findet am Schlusse einen zusammenfassenden Ausdruck in der Aufstellung einer Systematik.

Bei solcher Sichtung und Vergleichung des Ganzen schält sich eine für den chemischen Charakter des Basenaustausches bemerkenswerte Tatsache heraus, die m. E. noch nicht genügend beachtet wurde.

Die Fülle der Vorgänge, in denen nach erfolgter Adsorption die entstandenen Verbindungen mit dem benutzten Lösungsmittel meist sehr leicht ausgewaschen werden können, ist so groß, daß ein solches Verhalten geradezu als Kennzeichen der Adsorption angesehen wird. Wenn späterhin im Gebiet der sogenannten „Elektroaffinen Sorption“ ein dem Basenaustausch ähnlicher Ionenaustausch stattfindet, so wird er eingeleitet durch eine meist zeitlich begrenzte Vorstufe von Verbindungen, die sich in diesem Falle mit reinem Wasser bequem auswaschen lassen. Diese ganze Vorstufe zeigt die Merkmale der Adsorption, wenn auch einer bedingten, und so haben wir es auch bei ihr mit reversiblen Sorptionsverbindungen zu tun. Verschwindet diese Vorstufe, so folgen nunmehr fest fixierte Verbindungen, die unbestritten chemische sind und sich nicht mehr mit reinem Wasser auswaschen lassen.

Betrachtet man dazu den Vorgang des Basenaustausches, so bilden sich hier, ohne daß jemals eine Zwischenstufe beobachtet werden konnte, gleichfalls immer feste, chemische Verbindungen, die ebenso nicht mit reinem Wasser auszuwaschen sind. Eine derartige Fixierung auf chemischer Grundlage bedingt ja die unersetzliche Rolle des Basenaustausches im Haushalt der Natur, seine praktische Anwendung beim Reinigunsprozeß der natürlichen Wässer. Es ist dann nur logisch, ganz abgesehen von allem anderen, dieses rein chemische Prinzip auch für den Basenaustausch zu beanspruchen.

Gleichwohl ist der bisher geschilderte Basenaustausch ein Grenzgebiet, wiewohl kein so verschwommenes, daß man es nicht an das Gebiet der rein chemischen Reaktionen unmittelbar anschließen könnte. Die Kriterien für den Grenzcharakter ergeben sich

aus den schon im Anfang gegenübergestellten Argumenten rein chemischer und adsorptionschemischer Art, die beide hier zutreffen und die sich noch wie folgt abwandeln lassen, aber immer dasselbe „Unentschieden" erbringen. Massenwirkungsgesetz und Adsorptionsgleichung, die jede für sich als hauptsächliche Beweismittel — mit objektivster Betrachtungsweise für die letztere — in ihren eigentlichen Domänen gelten, können mit einiger Abänderung zusammen auch für den Fall des Basenaustausches angewandt werden. Betrachtet man ferner beispielsweise den Natriumpermutit, der gegen Silbernitratlösung sein Natrium fast zu 100% austauscht, so daß die Silberatome die ganze Masse des Substrats durch und durch erfüllen, so wird hier von einer Oberflächenwirkung, wie sie so häufig die Adsorption bedingt, kaum noch die Rede sein. Es könnte hier mit ROTHMUND und KORNFELD[1]) von einer festen Lösung gesprochen werden, man glaubt ein Gegensätzliches zur Adsorption gefunden zu haben. Allein in der Kolloidchemie[2]) wird auch für den Quellungsvorgang an Gelen feste Lösung oder Adsorption angenommen. Für den Fall der festen Lösung bieten Basenaustausch und Gelquellung schließlich keine entscheidenden Unterschiede, und wenn, wäre erstmalig der Streit, ob Adsorption, ob feste Lösung, für die Quellung zu entscheiden.

Eine sehr plausible Tatsache scheint ferner der Unterschied zwischen Adsorption und chemischen Verbindungen zu sein, wie er sich nach LANGMUIR[3]) ergibt. Während bei den letzteren ein oder mehrere Moleküle des Adsorbens in allen ihren Valenzen mit den Molekülen des Adsorbendums reagieren, geschieht dies bei Adsorptionsvorgängen nur mit einem Teil; der andere dient zur Aufrechterhaltung des Gefüges vom festen Substrat. Ließe sich daraus folgern, daß dabei eine Art von Pseudomorphose in Betracht kommen kann, so ist diese längst kein Charakteristikum der Adsorption allein, wie u. a. das Beispiel der Pseudomorphose[4]) von Bleisulfidkristallen nach Bleijodid durch Schwefelwasserstoff in wäßriger Lösung zeigen kann; solche Eigenschaft besitzen ferner die KAUTSKY'schen[5]) Permutoide, bei denen auch starke chemische Reaktionen die feste Masse durchziehen, ohne daß ihr Gefüge ebenso wie beim Permutit äußerlich verändert wird.

---

[1]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **103** (1918), 129; **108** (1919), 215; **111** (1920), 76; *Z. Elektrochem.* **32** (1926), 367; vgl. hier auch umfangreiche Literaturangaben!

[2]) FREUNDLICH (l. c.), S. 923.

[3]) FREUNDLICH (l. c.), S. 281.

[4]) RICH. MEYER, *Ber.* **36** (1903), 2981.

[5]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **117** (1921), 209; **147** (1925), 81.

Darum erscheint der Basenaustausch als Grenzfall aufgestellt, dem, wie wir sehen werden, andere Grenzfälle mit überleitenden Eigenschaften folgen, als das Gegebene; es bildet sich so ein Gebiet, das die in Betracht kommenden bekannten Fälle der Reaktionen von wäßrigen Elektrolyten an salzartigen Substraten verhältnismäßig zwanglos erklären läßt.

Was die Zuteilung des Basenaustausches zu den noch überwiegend chemischen Reaktionen betrifft, so könnte dies den Kolloidchemikern nach den von ihnen z. T. bereits angeführten Einräumungen eigentlich nicht schwer fallen, zumal ihrem besonderen Arbeitsgebiete auch in dem umgrenzten Thema Recht wird. Nur müßten in der Nomenklatur dann auch Ausdrücke wie „Austauschadsorption" u. ä. endgültig fallen und der später noch mehr belegten Bezeichnung Ionenaustausch weichen.

Der Basenaustausch ist nun aber nicht bloß an Silicate gebunden, die wie die Zeolithe und Permutite von ganz bestimmter Zusammensetzung sind, sondern es gibt noch eine Reihe von Körpern, die darin den Anforderungen, die z. B. Gans an ein gut austauschendes Silicat stellt, nicht völlig oder gar nicht entsprechen. Das erscheint nun vorderhand als abweichend und die Charakterisierung des Basenaustausches erschwerend.

Es handelt sich nämlich um die zahlreichen seit der praktischen Verwendung der Permutite erschienenen Körper, die man vielleicht als Ersatzpermutite bezeichnen könnte; sie verfolgen alle den gleichen Zweck der Wasserenthärtung und werden fast ausschließlich in der Patentliteratur beschrieben, in der sie in zum Teil reichlichem Maße Jahr für Jahr auftauchen. Ihre oft summarische Darstellung erfolgt dadurch, daß Wasserglaslösungen mit oder ohne Aluminiumverbindungen mit solchen der verschiedensten Salze, insbesondere von Schwermetallen, vermischt und die entstandenen Niederschläge geeignet behandelt werden. Es hinterbleibt also in der Hauptsache ein mehr oder weniger natriumhaltiges Kieselsäuregel. Befindet sich dabei noch Aluminium- oder ein anderes dreiwertiges Oxyd, so ähneln viele solcher Produkte den Gans'schen Aluminatsilicaten — Typus III des experimentellen Teiles dieser Arbeit — doch gibt es auch hier schon Abweichungen wie bei dem aus Zinksulfat- und Wasserglaslösung entstandenen Substrat — Typus II des experimentellen Teiles — in dem also die Rolle des sonst immer vorhandenen dreiwertigen Aluminiums oder dergl. das zweiwertige Zink übernimmt; andere haben überhaupt nichts

mehr mit einem Permutit oder dergl. zu tun und bestehen — Typus I des experimentellen Teiles — nur noch aus wasserhaltiger Kieselsäure mit etwas Alkali, wie man solche erhält, wenn Wasserglaslösungen mit Mineralsäuren oder dergl. gefällt werden. In dem später zu beschreibenden Falle handelt es sich um Zugabe von so viel verdünnter Schwefelsäure, daß nicht ganz völlige Neutralisierung eintritt. Solche gelartigen Körper enthalten manchmal bis zu 95% Kieselsäure und nur so wenig, aber fest zurückgehaltenes Alkali, daß es sozusagen als Verunreinigung bezeichnet werden kann.

Dennoch sollen derartige Substrate diesen Alkaligehalt ganz in der Art der Permutite austauschen und wie diese regenerierungsfähig sein, Eigenschaften, denen sie ja ihre Herstellung verdanken.

Da nun in der zugänglichen Literatur eine systematische Beschreibung dieser Verhältnisse nicht zu ersehen war, untersuchte ich experimentell mit Frl. VALERIE KESSLER† den Basenaustausch und seine Regeneration an den soeben geschilderten Typen I—III (im Anhang).

Die in Anlehnung an die betreffenden Patentvorschriften präparierten und in körnige, glasige Massen gebrachten Substrate wurden in bekannter Weise mit verdünnten Lösungen von Silbernitrat und Calciumchlorid behandelt.

Es ergab sich dabei, daß alle drei Typen imstande waren, einen den Permutiten und Zeolithen im Prinzip durchaus gleichen Basenaustausch zu vollziehen, der von den charakteristischen Merkmalen der Regenerationsfähigkeit durch Salzlösungen, der Äquivalenz des Austausches, der alleinigen Reaktion des Kations u. ä. begleitet war, im allgemeinen aber nicht die Höhe des Austausches z. B. von Natriumpermutit erreichte. Um auch die Anwendbarkeit der FREUNDLICH'schen Adsorptionsregel nachzuprüfen, wurden weitere Versuche unternommen, die ebenso bei allen drei Typen die Gültigkeit dieser Regel ergaben, was ja mit den an Permutiten schon früher erfolgten Beobachtungen [1]) übereinstimmt.

Es entspricht also der Typus III von der möglichen Zusammensetzung $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2$ den bekannten Aluminatsilicaten von GANS, und auch Typus II von der möglichen Zusammensetzung $Na_2O \cdot ZnO \cdot 3\,SiO_2$ wird trotz seiner schon erwähnten Abweichung gleichfalls dem Permutittypus zuzurechnen sein. Am bemerkenswertesten ist der Typus III, bei dem auf 90% SiO_2 nur 3% Na_2O neben 7%

[1]) WIEGNER, *Journ. f. Landw.* **60** (1912), 111 u. 197.

Wasser entfielen, der also ein Kieselsäuregel mit inkonstanten Mengen Natrium darstellt. Er steht aber seiner geringen Menge an reaktionsfähigem Alkali und seinem Basenaustausch nach nicht allein da, sondern ihm sind die unreinen Tone, Kaoline, Bolusarten, Glaspulver u. ä. negativ geladene Silicate, die mit ihren „Verunreinigungen" an Calcium- oder Eisenion u. ä. sich in derselben Weise austauschend gegen Elektrolytlösungen verhalten, prinzipiell durchaus gleichzustellen, wie die an diesen Körpern gemachten Beobachtungen zeigen. Hört ihre Basenaustauschfähigkeit auf, so braucht nunmehr das Substrat gegenüber der betr. Elektrolytlösung nicht immer weiterhin wirksam zu sein, oft aber äußert es dann eine andere Art der Bindung, die ins Gebiet der sogenannten „Elektroaffinen Sorption" fällt. Dabei kann der Basenaustausch vorangehen, oft überdecken sich wohl beide Arten.

Ganz allgemein werden also in diesem Falle negativ geladene Substrate solche austauschfähigen „Verunreinigungen" von inkonstanten Mengen auf dem Wege des an Typus I geschilderten Basenaustausches abgeben können. Es ist nicht ersichtlich, warum nicht auch der an Zeolithen und Permutiten geschilderte Basenaustausch für die ganzen bisher geschilderten Substrate prinzipiell in Frage kommen soll.

Nun beobachteten Michaelis und Rona (l. c. S. 72 ff.), daß ein geringe Mengen Chlor enthaltendes Ferrioxydgel diese Reste gegen eine wäßrige Lösung von eosinsaurem Ammonium so austauschte, daß nach Eintritt entsprechender Mengen Eosinanion in das Substrat sich die auswechselbare Menge Chlor an das Ammonium in der Lösung gebunden zeigte. Nickel, Zink und Quecksilberoxyd, die aus ihrer Herstellungsart Reste von Stickoxyden enthielten, sollen diese ähnlich abgegeben haben.

Wiewohl nun das Beweismaterial zu dieser Art von Austausch nicht genügend umfangreich und nachgeprüft ist — dieser Fall wird in einer anderen Arbeit von mir untersucht —, erscheint es trotz dieses Vorbehaltes nur folgerichtig, wenn man auch einen Säuren- oder Anionenaustausch erwarten darf, zumal derselbe, wie gleich geschildert werden soll, schon ähnlich vorliegt, z. B. bei der Aufnahme eines Farbstoffanions aus der wäßrigen Lösung eines sauren Farbstoffes durch elektrolytfreies, positiv geladenes Ferrioxyd, nur daß hier eine wirkliche Sorption vorangehen kann.

Zusammenfassend ergibt sich also, daß ein „Ionenaustausch"

nach dem Muster des Basenaustausches gebunden zu sein scheint an poröse, wasserhaltige Substrate vorwiegend negativen event. auch positiven Charakters, die Kationen oder auch Anionen, mögen sie in konstanten oder inkonstanten Mengen in ihnen enthalten sein, sinngemäß gegen die entsprechende gleiche Ionenart einer wäßrigen Elektrolytlösung auswechseln können, so daß jeweilig nur das eine Ion daran beteiligt ist; der Vorgang erfolgt in äquivalenten Mengenverhältnissen und führt ohne Übergang zur Bildung fester chemischer Verbindungen.

Damit haben wir aber im Grunde genommen bereits ein weiteres Grenzgebiet berührt, das sich dem eben geschilderten eng und natürlich anschließt, und das von RHEINBOLDT und WEDEKIND[1]) als „Elektroaffine Sorption", von anderen[2]) als „Chemische Sorption" bezeichnet wird. In der Hauptsache bestehen hier die festen Körper aus Gelen vorwiegend saurer oder basischer Natur, die für die einwandfreie Beobachtung dieser speziellen Reaktion von besonderer Reinheit sein müssen, weil, wie wir gesehen haben, ein Austauschvorgang verunreinigender Reste hier stören kann. So fanden die soeben erwähnten Verfasser, daß solche besonders gereinigten anorganischen Gele, wie z. B. Kieselsäure, Zinn-, Thor- und Zirkondioxydhydrat, nebst Eisen-, Aluminium- u. a. Oxyden je nach ihrer positiven oder negativen Ladung nur immer von basischen oder sauren Farbstoffen[3]) waschecht angefärbt wurden, d. h. chemische Verbindungen oder die für eine bleibende Färbung notwendigen Vorgänge schufen; ihnen gehen aber hier eigentliche Sorptionsverbindungen auswaschbarer Art voraus, Vorstufen, wie man sie u. a. an dem bekannten Beispiel der blauen und roten Kongosäureverbindungen[4]) gegenüber Aluminiumhydroxydgel deutlich beobachten kann.

Wie man sich hier die Einwirkung z. B. eines sauren Farb-

---

[1]) *Kolloidchem. Beihefte* **17** (1922), 151ff.; vgl. auch WEDEKIND und RHEINBOLDT, *Ber.* **47** (1914), 2150; **52** (1919), 1019; WEDEKIND und WILKE, *Koll.-Zeitschr.* **34** (1924), 83 u. 283; **35**, 23, sowie WEDEKIND, Referat, *Z. angew. Chem.* **39** (1926), 738.

[2]) So teilweise ZSIGMONDY, Lehrbuch 1925; vgl. auch LIEPATOW, Über chemische Sorption I. *Z. anorg. u. allg. Chem.* **152**, 73.

[3]) Nur ein kleiner Teil derselben war kolloid.

[4]) BAYLISS, *Proc. Roy. Soc. London* **84**, B (1911), 81; vgl. andere noch bei WEDEKIND, Referat l. c.

stoffes auf Eisenoxydgel vorzustellen hat, veranschaulicht folgendes Beispiel[1])

$$\left.\begin{matrix}Fe_2O_2(OH)_2\\ Fe_2O_2(OH)_2\end{matrix}\right] \text{Farbstoff–Anion}' + K^{\cdot} = \begin{matrix}Fe_2O_2\\ Fe_2O_2\end{matrix}\begin{matrix}\text{Farbstoff–Anion}\\ OH\\ (OH)_2\end{matrix} + \begin{matrix}OH'\\ K^{\cdot}\end{matrix}$$

d. h. nach erfolgter Bildung einer chemischen Verbindung bildet das hier in der Lösung verbliebene, träge Kation mit dem ausgetauschten Hydroxylion entsprechende Mengen von Alkali: naturgemäß muß auch dieser Vorgang sich in äquivalenten Mengenverhältnissen bewegen. Das Ganze läßt sich als Anionenaustausch betrachten, für den freilich als Besonderheit eine reversible Sorptionsverbindung die vorübergehende Vorstufe bildet oder bilden kann. Den gleichen elektrochemischen Gegensatz zeigt nun auch z. B. Zirkonoxydhydratgel gegenüber wäßriger Arsen- oder Phosphorsäure. Auch hier gelingt es, die Vorstufe in Form auswaschbarer Sorptionsverbindungen zu fassen, denen dann die eigentliche fest fixierte chemische Verbindung folgt.

Auf diesem Gebiet sind übrigens verschiedentlich Übergänge zu finden; so gibt in einem Falle Oxalsäure ohne jede greifbare Vorstufe mit Thoriumoxydhydrat das Oxalat, in anderen Fällen zeigen sich nur Sorptionsverbindungen wie beim Zirkonoxydhydrat[2]) gegenüber arseniger Säure und Oxalsäure.

Damit haben wir wiederum bereits ein anderes Gebiet erreicht, den Geltungsbereich der reinen Adsorption, bei der die Bindung durch ausschließlich physikalische Kräfte erfolgt. Von einer solchen Adsorption fester Substrate gegenüber ausgeprägten Elektrolyten aber sagt z. B. Freundlich (l. c.), daß „sie im allgemeinen viel geringer ist als bei den kapillaraktiven Stoffen: zu den Versuchen müssen viel größere Mengen Adsorbens verwendet werden".

Betrachtet man die wenigen soeben angeführten Fälle von Säuren, bei denen es nicht gelang, die erwartete Salzbildung zu verwirklichen, so bildet dies nichts Gegensätzliches zu dem soeben

---

[1]) Zsigmondy, *Kolloidchemie* 1925, S. 95, wobei $]Fe_2O_2(OH)_2$ als Symbol aufzufassen ist.

[2]) Wenn dieses Oxyd auch Ammoniumlösungen aufnimmt — es wird hier, Wedekind und Rheinboldt, *Ber.* **47**, 2150, nur von Sorption gesprochen — und auch Fasertonerde — nach Freundlich und Poser, *Kolloidchem. Beihefte* **6**, 295; Freundlich, *Kapillarchemie* 1923, 283 — saure und basische Farbstoffe zu binden vermag, so liegt es nahe, an den amphoteren Charakter dieser Substrate zu denken, allein mehr als anzudeuten geht hier nicht an, da nicht genügendes Beobachtungsmaterial vorliegt.

Angeführten. Eine wirkliche Adsorption spielt im Gebiet des „Sorptionsaustausches", wie diese Arbeit folgerichtig statt „Elektroaffiner Sorption" setzen muß, ganz überwiegend nur eine einleitende und vermittelnde Rolle, die im allgemeinen aber nicht Endzweck zu sein scheint, sondern als Definitivum die Bildung der chemischen Verbindung zu erreichen sucht. Mit anderen Worten: Im Gebiet der Wirkung von heteropolaren Substraten auf Lösungen von heteropolaren Verbindungen, insbesondere auf solche von ausgeprägtem Salzcharakter, spielen chemische Momente die Hauptrolle, erfolgt die Orientierung überwiegend nach dem elektrochemischen Gegensatz, oder um es auf eine reduzierte Form zu bringen, handelt es sich mutatis mutandis um einen Kationen- oder Anionenaustausch.

Der elektrochemische Gegensatz gilt ja auch für den Basenaustausch, bei dem die negativ geladenen Substrate immer nur Kationen austauschen. So natriumhaltige Kieselsäure. Kieselsäure, elektrolytfrei, betätigt sich in diesem Sinne weiter, indem sie beispielsweise nur basische Farbstoffe bindet.

So sind denn auch die reinen Adsorptionskräfte, die feste Elektrolyte auf ausgeprägte Nichtelektrolyte in flüssigem Zustande auszuüben vermögen, außerordentlich abgeschwächt, so besonders, wenn man die angewandten Mengen z. B. von Talkum[1]) gegen Aceton oder von Kaolin gegen Heptylalkohol[2]) mit den Minimalmengen einer Blutkohle von demselben Erfolge vergleicht. Für die Wirkung der reinen Adsorption ist die nichtionogene Kohle noch immer das beste Beispiel. Wie kurz ausgeführt sei, äußert sie bekanntlich die größte Bindungsmannigfaltigkeit gegenüber einer flüssigen Phase. So vermag sie einmal, wenn sie durch entsprechende Elektrolytreste, wie z. B. Calcium, verunreinigt ist, diese Reste auf dem Wege des Austausches abzugeben. Sie bindet ferner starke Elektrolyte auf dem Wege der sogenannten Äquivalentadsorption, scheint sich aber auch z. B. gegenüber Natriumbenzoat u. ä. in hydrolytischer Adsorption[3]) betätigen zu können, indem sie in diesem Falle unter Hydrolyse des Wassers Benzoesäure an sich reißt, der entsprechende Mengen gebildeter Natronlauge in der Lösung gegenüberstehen. Saure wie basische Farbstoffe, negativ wie positiv geladene Suspensionskolloide vermag sie ferner festzuhalten; höchste Adsorptionskraft aber äußert sie gegenüber organischen Verbin-

[1]) Michalis uhd Rona, l. c.
[2]) Michalis und Rona, *Biochem. Zeitschr.* **102** (1920), 272.
[3]) Bartell und E. J. Miller, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **44** (1922), 1866; **45** (1923), 1106; Elroy J. Miller, l. c. **46** (1924), 1150; **47** (1925), 1270.

dungen. Diese Sonderstellung des Kohlenstoffs auf dem Gebiete der Adsorption geht Hand in Hand mit seiner zentralen Stellung als Element und den damit bedingten Besonderheiten elektrochemischer Natur.

So gelangen wir zum Schlusse nach dem Geschilderten zwanglos zur Aufstellung folgenden Schemas:

Reaktionen, die gewissermaßen ein abgestuftes chemisches Moment zeigen, an der Phase fest-flüssig mit ionogenem Substrat und Lösungen von Elektrolyten.

1.) Extrem: rein chemische Vorgänge.

Beispiel: Pseudomorphose von PbS nach PbJ_2-Kristallen durch K_2S-Lösung.[1])

2.) Grenzgebiet: Ionenaustausch.

a_1) Basen- oder Kationenaustausch an Zeolithen oder Permutiten von bestimmtem Typus mit konstanten Mengen an reaktionsfähigen Basen.

Beispiel: Natriumpermutit + $AgNO_3$-Lösung.

a_2) Desgl. an ebenso negativ geladenen Substraten, insbesondere Silicaten, wie Ton, Kaolin, Glas u. a., die ihre austauschfähigen Basen in zumeist inkonstanten Mengen enthalten.

Beispiel: natriumhaltiges Kieselsäuregel + $CaCl_2$-Lösung.

b) Säuren- oder Anionenaustausch an positiv geladenen Substraten, sinngemäß wie a_2).

Beispiel: chlorhaltiges Eisenoxydgel + K-Eosinatlösung.

3.) Grenzgebiet: Sorptionsaustausch an elektrolytfreien Gelen positiven oder negativen Charakters. Nach meist nur einleitender wirklicher Sorption Bildung fester chemischer Verbindungen. Die auswählende Aufnahme geschieht auch hier nach dem elektrochemischen Gegensatz zwischen Substrat und Adsorbendum:

Beispiel: a) Titandioxyd + basische Farbstofflösung,
b) Zirkondioxydhydrat + Arsensäure.

4.) Extrem: reine Adsorption an ionogenem Substrat und ebensolcher Lösung verhältnismäßig schwach und nicht allgemein.

Die Hauptwirkung in der Phase fest-flüssig scheint gebunden an Nichtelektrolyte.

Beispiel: aktive Kohle + organische Stoffe.

---

[1]) Rich. Meyer, l. c., dort durch wäßrige H_2S-Lösung.

Experimenteller Teil.

Typus I: $Alk_2O \cdot SiO_2 \cdot aq$.

Darstellung in Anlehnung an ein amerikanisches Patent[1]): Eine 5%ige eisenfreie Wasserglaslösung wird mit verdünnter Schwefelsäure nicht ganz vollständig neutralisiert. Der gelatinöse Niederschlag wird abgepreßt und bei 85° getrocknet, danach sofort bis zum völligen Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgewaschen. Nach weiterer dreistündiger Trocknung bei 110° verbleibt ein körniges Produkt von glasigem Aussehen.

Die Analyse in bekannter Durchführung ergab nach Pulvern und nochmaligem Trocknen bei 110° aus Mittelwerten:

1.	SiO_2	90,10%
	Na_2O	3,00%
	Glühverlust	7,30%
		Sa.: 100,40%

Die geringste Änderung in der Darstellungsweise beeinflußt die Zusammensetzung, so daß in Vorversuchen auch

2. 85 und 3. 75,3% SiO_2 neben
4,4 und 3,8% Na_2O

und entsprechender Glühverlust gefunden wurden.

I. A. Untersuchung der basenaustauschenden Wirkung gegen wäßrige Silbernitratlösung.

Eine mit Quetschhahn versehene Bürette wurde etwas über ihrem verjüngten Ende abgesprengt und die zwei Teile wieder mittels eines Gummistücks verbunden. Der untere Teil, der sich auch aus dem Gummiteil des Quetschhahnes herausziehen ließ, war nunmehr auswechselbar. In ihn kam etwa 1 g der Substanz (vgl. Analyse 1), die über einem Glaskugelverschluß lagerte, um auch Substanz in kleinerer Korngröße verwenden zu können. Nach dreistündigem gleichmäßigem Durchfeuchten der Substanz mit 5 cm^3 n/10-Silbernitrat, wurden weiterhin 50 cm^3 derselben Lösung so zugegeben, daß die Durchflußgeschwindigkeit 25 ccm pro Stunde betrug. Wiewohl dann das Silicat noch mit 250 cm^3 n/100-Silbernitrat behandelt wurde, ergab sich schon nach wenig mehr als 50 cm^3 Zugabe aus Zwischenanalysen, daß kein Silber mehr aufgenommen wurde.

Um den erfolgten Basenaustausch festzustellen, wurde das neugebildete Silicat von der Silbernitratlösung durch Wegwaschen befreit, wobei leider nicht zu vermeiden war, daß von der anfangs vorhandenen Kieselsäure etwas in Lösung ging.

---

[1]) Crosfield and Sons, *A. P.* 1381777 ausg. 1921.

Die Feststellung der vorhandenen Kieselsäure, des Silbers und Natriums, die in bekannter Weise vor sich ging, ergab, daß ein Austausch praktisch in äquivalenten Mengen erfolgte und daß etwa 50% des vorhandenen Natriums durch Silber ersetzt war, siehe dafür Tab. 1.

Tabelle 1.

Bezogen auf 1 g Natriumsilicat, $t = 25^0$.

Vers.-Nr.	Lösungsmenge in cm³	Vor d. Versuche		Nach dem Versuche				Summe der Kationen
		vorhanden an Na		vorhanden an Na		vorhanden an Ag		
		in g	in Mol/1000	in g	in Mol/1000	in g	in Mol/1000	
5	50 n/10 250 n/100	0,02237	9,73	0,01104	4,78	0,05123	4,77	9,55
6	50 n/10 250 n/100	0,02237	9,73	0,01060	4,6	0,05278	4,89	9,49

I. B. Untersuchung der basenaustauschenden Wirkung gegen Calciumchlorid.

Ausführung wie I. A. Nach 50 cm³ durchfiltrierter n/1-Calciumchloridlösung ergab sich ein Austausch zu 45%. Nach weiteren 750 cm³ n/50-Calciumchloridlösung war keine Calciumaufnahme mehr zu konstatieren.

Die Analyse des neu gebildeten Silicates geschah in bekannter Weise, d. h. Bestimmung der Kieselsäure durch Abrauchen mit Salzsäure, des Calciums als Oxalat, das als Oxyd gewogen wurde; im Filtrat Bestimmung des Natriums als Sulfat. Da auch hier wieder durch Wegwaschen der überschüssigen Elektrolytlösung Kieselsäureverluste eintraten, wurde in den folgenden Versuchen eine andere Arbeitsmethode angewandt.

Tab. 2 zeigt ebenfalls die Äquivalenz des Vorganges.

Tabelle 2.

Äquivalenz des Basenaustausches:
(Natriumsilicat und Calciumchloridlösung.)

Bezogen auf 1 g Na-Silicat bei 50 cm³ pro Stunde Durchflußgeschwindigkeit, $t = 25^0$.

Vers.-Nr.	Lösungsmenge in cm³	Vor d. Versuch		Nach dem Versuch				Summe der Kationen
		vorhanden an Na		vorhanden an Na		vorhanden an Ca		
		in g	in Mol/1000	in g	in Mol/1000	in g	in Mol/1000	
7	50 n/1 750 n/50	0,0224	9,73	0,0068	2,96	0,0126	6,3	9,26
8	50 n/1 750 n/50	0,0224	9,73	0,0070	3,04	0,0125	6,25	9,29

Die Höhe des Austausches wurde daraus zu 65% ermittelt.

Die Regeneration des Silicates I. B. gelang innerhalb 24 Stunden mit n/1-Natriumchloridlösung. Die qualitative Untersuchung zeigte, daß der feste Körper kein Calcium mehr enthielt.

Beim Silicat I. A. verlief die Regeneration mit n/1-Natriumnitrat nur zu 94%, da 6% des Silbers bei der großen Empfindlichkeit der Silbersilicatverbindung vor einer Zersetzung auch durch dauernde Lichtabsperrung nicht bewahrt werden konnte. Trotzdem erscheint auch hier eine quantitative Regenerierung im Prinzip bestätigt.

Die Gültigkeit des FREUNDLICH'schen Adsorptionsgesetzes für das Natriumsilicat wurde durch Schüttelversuche nachgeprüft.

I. a) $AgNO_3$.

Je 1 g Substanz wurde mit $AgNO_3$-Lösung verschiedener Konzentration geschüttelt und titrimetrisch durch Bestimmung der Endkonzentration der Lösung die Aufnahme an Silber berechnet. Da es hier auf das Maximum des Basenaustausches nicht ankam, eine Aufteilung der Substanz aber, wie sich bei Vorversuchen ergab, vermieden werden mußte, wurde die Schütteldauer auf eine Stunde begrenzt. Es wurden je zwei solcher Versuche mit Lösungen verschiedener Konzentration ausgeführt. Wegen der Zerteilung beim Schütteln gelingt es nicht immer, einen Versuch zu Ende zu führen. Aus allen gelungenen Versuchen sind vier übereinstimmende Resultate in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 3.

Vers.-Nr.	Endkonz. der Lösung in Äq. $= c$	Aufnahme an Ag in Äq. $= x$	$-\log c$	$-\log x$
9	0,0333	0,00716	− 1,47756	− 2,14509
10	0,0097	0,00634	− 1,73258	− 2,19791
11	0,0032	0,00497	− 2,49485	− 2,30364
12	0,0022	0,00395	− 2,65758	− 2,40340

$m = 1$ g, $v = 100$ cm³, $t = 25°$, Schütteldauer 1 Stunde, dieses alles auch bei den folgenden Versuchen gleicher Art.

Aus der bekannten Formel $\frac{x}{m} = K \cdot c^{\frac{1}{n}}$ ergab die Bestimmung der Konstante $1/n$ im Mittel 0,271, danach: K im Mittel 0,0209.

Die Logarithmisierung der nach Tab. 3 erhaltenen und eingesetzten Werte ergibt eine Kurve, die der Adsorptionsformel entspricht, d. h. sie ist im logarithmischen Netz eine Gerade.

I. b) $CaCl_2$.

Die Versuchsanordnung und Berechnung gestaltete sich wie oben. Der Ca-Gehalt der Lösung wurde durch Fällen mit Oxalsäure und Zurücktitrieren mit Permanganatlösung nach der Methode von CLASSEN bestimmt.

Aus der folgenden Tabelle sowie der nicht wiedergegebenen graphischen Darstellung ist ersichtlich, daß dieselbe Gesetzmäßigkeit bei dem Versuche mit $AgNO_3$ auch hier auftritt.

Tabelle 4.

Vers.-Nr.	Endkonz. in Äq. = c	Aufnahme in Äq. = x	$-\log c$	$-\log x$
13	0,03406	0,0065	1,46776	2,18709
14	0,01370	0,0062	1,86328	2,20761
15	0,00625	0,0039	2,20412	2,40894
16	0,00224	0,0021	2,64975	2,67778

$1/n = 0{,}5$, $K = 0{,}0457$.

Typus II: $Alk_2O \cdot ZnO \cdot SiO_2 \cdot aq$.

Darstellung: nach dem D. R. P. 300259.[1])

4 g Na_2SO_4 und 16 g $ZnSO_4$ in 400 cm³ H_2O werden langsam und vorsichtig unter Wasserkühlung — sonst bleibt die Gelbildung aus — zu 600 cm³ einer 3%igen Wasserglaslösung zugefügt. Das Gemisch erstarrt nach etwa 20 Minuten zu einem Gel.

Endprodukt: grobe, scharfkantige Körner, die undurchsichtig sind.

Analyse u. a.: Zink mit $(NH_4)_2S$ als ZnS, schließlich als ZnO aus $ZnCO_3$.

Analysenresultate:

$s = 1$ g.

Vers.-Nr.	SiO_2	ZnO	Na_2O	Glühverlust
1	0,3535	0,1997	0,1073	0,3380
2	0,3545	0,2001	0,1074	0,3375

Daraus das Analysenergebnis im Mittel:

SiO_2	35,40%
ZnO	19,99%
Na_2O	10,74%
Glühverlust	33,78%
Sa.:	99,91%

[1]) BRÄUER-D'ANS 1915, Permutit A.-G., 9. Kl. 12i, 37.

Die mögliche Zusammensetzung:

$$Na_2O \cdot ZnO \cdot 3\,SiO_2.$$

II A. Einwirkung von Silbernitratlösung.

Nach Überleiten v. 250 cm³ n/150 waren ausgetauscht 28% Natrium
„ „ v. weiteren 250 cm³ n/100 „ „ weiter 16% „
„ „ v. „ 250 cm³ n/50 „ „ „ 7% „
Sa.: 51% Natrium

Um ein Auswaschen der Kieselsäure diesmal möglichst zu vermeiden, wurde nach dem Durchlaufen von je 250 ccm die Bestimmung der Silberaufnahme durch Titration ausgeführt und mit dem Waschen erst nach eingetretener Sättigung eingesetzt.

Die Analyse des so gebildeten Natrium-Silber-Zinksilicates ergibt praktisch die Äquivalenz des Basenaustausches.

Tabelle 5.

(Na-Zinksilicat und $AgNO_3$.)

Durchflußgeschwindigkeit 50 cm³ pro Stunde, bezogen auf 1 g Na-Zinksilicat, $t = 25°$.

Vers.-Nr.	Lösungsmenge in cm³	Vor dem Versuch		Nach dem Versuch				Summe der Kationen in Äq./1000
		vorhanden an Na		vorhanden an Na		vorhanden an Ag		
		in g	in Äq./1000	in g	in Äq./1000	in g	in Äq./1000	
31	250 n/150 250 n/100 250 n/50	0,0796	34,6	0,0416	18,06	0,1860	17,24	35,3
32	250 n/150 250 n/100 250 n/50	0,0796	34,6	0,0411	17,86	0,1892	17,54	35,4

II. B. Einwirkung von Calciumchloridlösung:

Nach Überleiten v. 250 cm³ n/100-Calciumchloridlsg. waren ausget. 32,6% Natrium
N. weiterem Überleit. v. 250 cm³ n/50-Calciumchloridlsg. waren ausg. 26,4% Natrium
N. weiterem Überleit. v. 250 cm³ n/25-Calciumchloridlsg. waren ausg. 9,8% Natrium
Sa.: 68,8% Natrium

Die Analyse ergibt auch hier praktisch die Äquivalenz des Basenaustausches, vgl. Tab. 6.

Die Regeneration der nach A und B entstandenen Silicate gelang wie früher beim Calcium quantitativ, beim Silber nur zu 89%, da auch hier die schon erwähnte Zersetzlichkeit der Silbersilicatverbindung nicht zu beseitigen war.

Tabelle 6.

Äquivalenz des Basenaustausches.
(Na-Zn-Silicat und $CaCl_2$.)

Durchflußgeschwindigkeit 50 cm³, bezogen auf 1 g Na-Zn-Silicat, $t = 25°$.

Vers.-Nr.	Lösungsmenge in cm³	Vor dem Versuch: vorhanden an Na		Nach dem Versuch: vorhanden an Na		Nach dem Versuch: vorhanden an Ca		Summe der Kationen
		in g	in Äq./1000	in g	in Äq./1000	in g	in Äq./1000	
35	250 n/100 250 n/50 250 n/25	0,0796	34,6	0,0220	9,56	0,0493	24,6	34,16
36	250 n/100 250 n/50 250 n/25	0,0796	34,6	0,0231	10,07	0,0485	24,25	34,32

Die Gültigkeit der FREUNDLICH'schen Adsorptionsgleichung wurde wie früher nachgeprüft und für die Einwirkung von Silbernitratlösung und von Calciumchloridlösung in schon geschilderter Weise bestätigt, vgl. Tabb. 7 und 8.

Tabelle 7.

IIa. Silbernitrat.

Vers.-Nr.	Endkonz. in Äq. $= c$	Aufnahme in Äq. $= x$	$-\log c$	$-\log x$
37	0,0178	0,0122	1,74958	1,91364
38	0,00975	0,009	2,01100	2,04576
39	0,00445	0,0086	2,35164	2,06550
40	0,00150	0,0051	2,82391	2,29243

$1/n = 0{,}325$, $K = 0{,}0447$.

Tabelle 8.

IIb. Calciumchlorid.

Vers.-Nr.	Endkonz. in Äq. $= c$	Aufnahme in Äq. $= x$	$-\log c$	$-\log x$
41	0,02903	0,01467	1,53715	1,83357
42	0,01530	0,01215	1,81531	1,91542
43	0,01285	0,00826	1,89110	2,08302
44	0,00845	0,00794	2,07314	2,10018

$1/n = 0{,}757$, $K = 0{,}263$.

Typus III. $Alk_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot aq$ (Permutittypus).

Darstellung in Anlehnung an ein englisches Patent.[1]) Eine nach berechneten Mengen hergestellte Aluminatlösung aus Ammonium-

[1]) CROSFIELD AND SONS u. WHEATON, Pat.-Nr. 177746; vgl. *Zbl.* 1922, IV, 234.

alaun und Natronlauge wird unter starkem Umrühren in eine Wasserglaslösung von 10° Bé eingetragen, so daß eine Erstarrung des ganzen Gemisches eintritt.

Analysenergebnis in Tab. 9.

Tabelle 9.

$s = 1$ g.

Analyse	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	Glühverlust
1	0,5460	0,1960	0,1376	0,1208
2	0,5469	0,1958	0,1370	0,1224

Mittelwert:

SiO_2	54,60%
Al_2O_3	19,59%
Na_2O	13,73%
Glühverlust	12,15%
Sa.:	100,07%

Daraus die mögliche Zusammensetzung:

$$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2.$$

III. A. Einwirkung von Silbernitratlösung:

Nach Überleiten v. 250 cm³ n/10-Silbernitratlsg. waren ausgetauscht 44,5% Natrium
N. weiterem Überleit. v. 250 cm³ n/50-Silbernitratlsg waren ausget 13,5% „
N. weiterem Überleit. v. 250 cm³ n/150-Silbernitratlsg. waren ausget. 9,9% „

Sa.: 67,9% Natrium

Die Analyse des so gebildeten neuen Silikates zeigte wiederum praktisch die Äquivalenz des Austausches, dazu Tab. 10.

Tabelle 10.

Äquivalenz des Basenaustausches.

(Na gegen Ag.)

Bezogen auf 1 g Al-Silicat bei 50 cm³ pro Stunde Durchflußgeschwindigkeit, $t = 25°$.

Vers.-Nr.	Lösungsmenge in cm³	Vor dem Versuch		Nach dem Versuch				Summe der Kationen
		vorhanden an Na		vorhanden an Na		vorhanden an Ag		
		in g	in Mol/1000	in g	in Mol/1000	in g	in Mol/1000	
17	250 n/50 250 n/100	0,1018	44,25	0,0342	14,86	0,3169	29,62	44,48
18	250 n/150 250 n/200	0,1018	44,25	0,0354	15,39	0,3139	29,34	44,73

III. B. Einwirkung von Calciumchlorid:

Beim Überleit. v. 250 cm³ n/10-Calciumchloridlsg. waren ausget. 39,8% Natrium
B. Überleit. weiterer 250 cm³ n/50-Calciumchloridlsg. waren ausget. 31,2% „

Sa.: 71,0% Natrium

Das ist das Höchstmaß des beobachteten Basenaustausches und durch den Permutittypus des Silicates erklärbar.

Tabelle 11.

Äquivalenz des Basenaustausches.

(Na-Al-Silicat und $CaCl_2$.)

Bezogen auf 1 g Na-Aluminat-Silicat bei 50 cm³ pro Stunde Durchflußgeschwindigkeit, $t = 25^0$.

Vers.-Nr.	Lösungsmenge in cm³	Vor dem Versuch		Nach dem Versuch				Summe der Kationen in Äq./1000
		vorhanden an Na		vorhanden an Na		vorhanden an Ca		
		in g	in Äq./1000	in g	in Äq./1000	in g	in Äq./1000	
19	250 n/10 250 n/100	0,1068	44,25	0,0270	11,73	0,0646	32,33	44,06
20	250 n/10 250 n/100	0,1068	44,25	0,0262	11,36	0,0652	32,57	43,93

Die Regeneration des Calciumsilicates gelingt wieder völlig, die des Silbersilicates aus schon erwähnten Gründen nur bis zu 90,5%.

Für die Gültigkeit der FREUNDLICH'schen Adsorptionsisotherme bei der Aufnahme beider Elektrolyten sei auf die folgenden Tabellen verwiesen, aus denen sich die gewohnte Bestätigung ergibt.

Tabelle 12.

IIIa. Silbernitrat.

Vers.-Nr.	Endkonz. in Äq. $= c$	Aufnahme in Äq. $= x$	$-\log c$	$-\log x$
21	0,02195	0,01162	1,65857	1,93479
22	0,01500	0,01030	1,82391	1,98716
23	0,01040	0,00955	1,98297	2,02000
24	0,00622	0,00797	2,20621	2,09854

$1/n = 0{,}29$, $K = 0{,}0331$.

Tabelle 13.

IIIb. Calciumchlorid.

Vers.-Nr.	Endkonz. in Äq. = c	Aufnahme in Äq. = x	$-\log c$	$-\log x$
25	0,02145	0,00878	1,66857	2,05651
26	0,01573	0,00772	1,80327	2,11238
27	0,01095	0,00480	1,96059	2,31876
28	0,00700	0,00432	2,15490	2,36452

$1/n = 0{,}55$, $K = 0{,}0724$.

Zusammenfassung.

1. Es wird das Gebiet des bekannten Basenaustausches als Grenzgebiet aufgestellt und charakterisiert.

2. Es wird z. T. experimentell nachgewiesen, daß auch negativ geladene Substrate von nicht zeolithischem Charakter ihre „Elektrolytreste“ auf dem Wege von 1. austauschen.

3. Es wird auf die Möglichkeit eines „Anionenaustausches“ hingewiesen und für 1—3. die Bezeichnung „Ionenaustausch“ aufgestellt.

4. Es wird das Gebiet „Sorptionsaustausch“ besprochen und dasselbe als weiteres anschließendes Grenzgebiet gekennzeichnet.

5. Schließlich wird das Gebiet der reinen Adsorption erwähnt und eine Systematik für die Reaktion von wäßrigen Elektrolytlösungen an ionogenen Substraten gegeben, die an einer derartig gekennzeichneten Phase fest-flüssig das Vorwiegen des chemischen Momentes zum Ausdruck bringt.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme und gern getane Pflicht, für die Unterstützung, die mir die Deutsche Notgemeinschaft auch[1]) bei dieser Arbeit gewährt hat, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

---

[1]) Dasselbe gilt für die Veröffentlichung in der *Z. anorg. u. allg. Chem.* 156 (1926), 226, was mir erst jetzt zu erwähnen möglich ist.

Berlin, *Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 25. November 1926.

Eine einfache Methode zur Herstellung kleiner Mengen Kalium-, Rubidium- oder Cäsiummetall.

Von J. H. de Boer, P. Clausing und G. Zecher.

Mit einer Figur im Text.

Bei gewissen physikalischen Versuchen ist es oft sehr wünschenswert, eine schnelle Methode zur Herstellung der Alkalimetalle zur Verfügung zu haben. In dieser Mitteilung werden wir eine sehr einfache Methode beschreiben, mit der es möglich ist, die Metalle Kalium, Rubidium oder Cäsium in einem gläsernen Apparat herzustellen und daraus direkt in das Gefäß zu destillieren, in dem man sie gebrauchen will. Dadurch erreicht man also zu gleicher Zeit den Vorteil, daß die Metalle niemals an die Luft gebracht zu werden brauchen.

Meistens werden Rubidium und Cäsium hergestellt durch Reduktion irgendeiner Verbindung vermittels Magnesium oder Calcium. Erdmann und Menke[1]) erhitzen z. B. die Hydroxyde mit Magnesium in einem eisernen Rohr auf Rotglut. E. Graefe und M. Eckardt[2]) empfehlen insbesondere die Erhitzung der Carbonate mit Magnesium ebenfalls in einem eisernen Rohr; die Alkalimetalldämpfe werden vermittels eines langsamen Wasserstoffstroms fortgeführt. Die Reduktion mit Calcium wurde von L. Hackspill[3]) angewandt, er erhitzt die Chloride des Rubidiums oder des Cäsiums mit Calciumdrehspänen in einem evakuierten eisernen Rohr über 500°.

Es gelingt sogar, manche Verbindungen von Rubidium oder Cäsium (Hydroxyd, Carbonat, Sulfat, Nitrat) vermittels Eisen zu Metall zu reduzieren.[4])

---

[1]) *Journ. Am. Chem. Soc.* **21** (1899), 259.
[2]) *Z. anorg. Chem.* **22** (1900), 158.
[3]) *C. r.* **141** (1905), 106; *Bull. Soc. Chim. de France* [4] **9** (1911), 446.
[4]) L. Hackspill und H. Pinck, *Compt. rend.* **183** (1926), 388.

In all diesen Fällen wird die Entstehung der Alkalimetalle in hohem Maße dadurch befördert, daß sie durch Destillation fortwährend aus dem Gleichgewicht:

$$\text{Alkaliverb.} + \text{Metall} \rightleftarrows \text{Metallverb.} + \text{Alkalimetall}$$

entfernt werden.

Diese Verfahren sind aber alle sehr ungeeignet für die schnelle Herstellung kleiner Mengen Cäsium oder Rubidium. Erstens müssen die Reaktionen wegen der hohen Temperatur immer in Metallröhren vorgenommen werden, weiter ist es beispielsweise sehr schwierig, mit Drehspänen des Handelscalciums in kleinen Mengen ein inniges Gemisch mit den Alkalichloriden herzustellen ohne weitgehende Oxydation des Calciums.

Überdies destilliert immer etwas Magnesium oder Calcium mit, und eine Reindarstellung ist mit dieser Methode daher nicht zu erzielen.

Nun ist es in der Technik ein sehr gebräuchliches Verfahren, für die Darstellung sehr kleiner Mengen der Erdalkalimetalle sich der Azide zu bedienen. Bei gelindem Erwärmen zerfallen diese Erdalkaliazide in Stickstoff und Erdalkalimetall, wie schon 1898 von T. Curtius und J. Rissom[1]) erwähnt wurde. Diese Reaktion wurde später von E. Ebler[2]) zur Darstellung von metallischem Radium benutzt.

Sehr bequem bedient man sich einer Lösung von beispielsweise Bariumazid [$Ba(N_3)_2$]; einige Tropfen dieser Lösung werden in die Apparatur an einer dazu geeigneten Stelle eingebracht, schnell zur Trockne gedampft und darauf in Hochvakuum gelinde erhitzt (die Zersetzungstemperatur des Bariumazids liegt nur wenig über 100° C), der entwickelte Stickstoff weggepumpt, wobei das Bariummetall zurückbleibt.

Wenn man nun von einer gemischten Lösung von Bariumazid und z. B. Cäsiumchlorid einige Tropfen in ein gläsernes Gefäß hineingibt, ebenfalls schnell zur Trockne dampft und weiter in Hochvakuum auf höchstens 400° C erhitzt, bekommt man vorübergehend ein inniges Gemisch von metallischem Barium mit Cäsiumchlorid, woraus weiter das Cäsiummetall entwickelt wird.

---

[1]) *Journ. prakt. Chem.* (2) **58** (1898), 285.

[2]) *Ber.* **43** (1910), 2613.

Sehr bequem kann man in folgender Weise arbeiten (Fig. 1). In *A* gibt man einige Tropfen von einer Lösung von 1,3 g CsCl in 5 cm^3 einer 16%igen Bariumazidlösung [diese letztere wurde hergestellt durch Destillation von HN_3 (aus $NaN_3 + H_2SO_4$) in Barytwasser], welche man schnell bei gewöhnlicher Temperatur durch Evakuieren zur Trockne dampft. Der ganze Apparat wird nun vermittels eines elektrischen Ofens (*O*) geheizt, wobei zu gleicher Zeit Hochvakuum gepumpt wird. Während man so die später zu benutzenden Gefäße *D* warm (z. B. 400° C) Hochvakuum pumpt, ent-

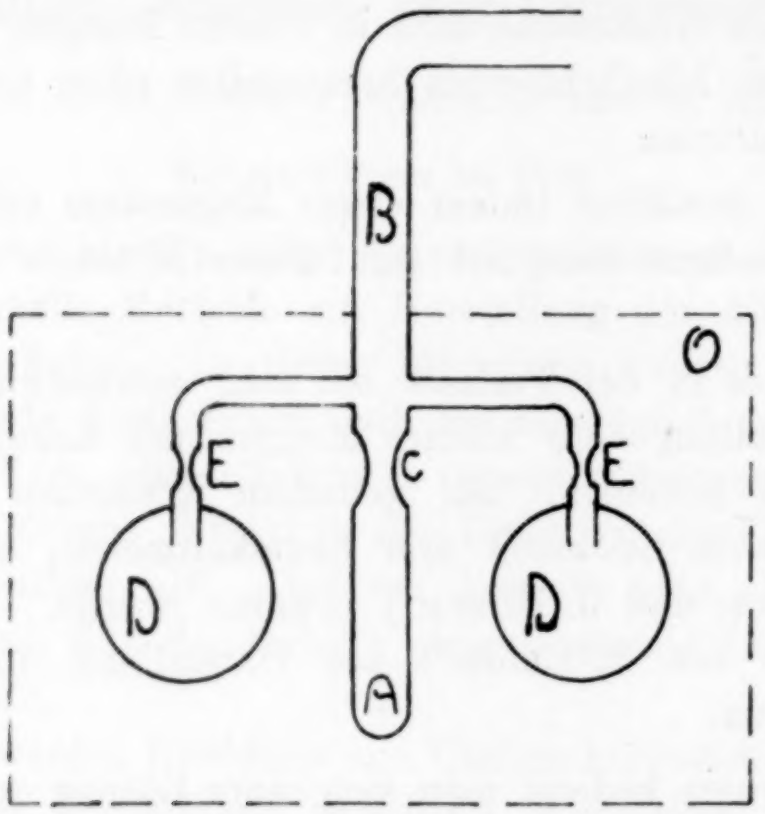


Fig. 1.

wickelt sich gleichzeitig bei *A* das Cäsiummetall, das nach der kalten Stelle bei *B* destilliert. Eine Destillation des Bariums ist bei dieser Temperatur nicht zu befürchten. Der Ofen wird entfernt, bei *C* wird abgeschmolzen, worauf das Cäsium in die Gefäße *D* destilliert wird durch Erhitzen von *B* mit einem Bunsenbrenner. Endlich wird bei *E* abgeschmolzen und man hat in den Gefäßen *D* so in sehr einfacher Weise ein wenig destilliertes Cäsiummetall bekommen. Für *D* kann man natürlich beliebige Gefäße, in denen man etwas Cäsium wünscht, wählen.

Die Tropfen der ursprünglichen Lösung müssen bei gewöhnlicher Temperatur trocken gedampft werden, da sonst die Ausbeute an Cs beträchtlich erniedrigt wird, wahrscheinlich daher, weil bei höherer Temperatur die Azidlösung eine schnelle Hydrolyse erleidet,

wodurch Bariumhydroxyd entsteht.[1]) Die zwei aufeinander folgenden Reaktionen kann man leicht zeigen, wenn man von einem Gemisch von festem Bariumazid und festem Cäsiumchlorid ausgeht. Indem man langsam die Temperatur steigert und das Hochvakuum dauernd aufrecht hält, zersetzt sich das Bariumazid ein wenig oberhalb 100° C. Unter 200° C kann man das Bariumazid vollständig zersetzen, die Stickstoffentwicklung hört auf. Steigert man weiter die Temperatur, so fängt bei ungefähr 250° C die Cäsiumentwicklung an, bei 350° C ist die Reaktion vollständig.

In derselben Weise wie oben für Cäsium beschrieben wurde, kann man auch leicht Rubidium oder Kalium herstellen. Die Darstellung des Natriums wird schon sehr erschwert durch die höhere Destillationstemperatur des Natriums. Natriummetall kann man leichter herstellen durch direkte thermische Zersetzung des Natriumazides, welche schon bei 275° stattfindet.[2])

Die Zersetzungstemperaturen des Kalium-, Rubidium- und Cäsiumazides liegen bedeutend höher, wie man es auch erwarten muß. Die Zersetzungstemperaturen der Azide scheinen doch um so niedriger zu sein, je mehr das Kation eine polarisierende Wirkung auf das N_3-Ion ausübt. Die Schwermetallazide (z. B. PbN_6, AgN_3 usw.) sind explosiv, die Erdalkaliazide zersetzen sich bzw. CaN_6: 100°, SrN_6: 110°, BaN_6: 120°[3])[4]), die Alkaliazide haben weit höhere Zersetzungstemperaturen: NaN_3: 275°, KN_3: 355°, RbN_3: 395°, CsN_3: 390°.[5]) Lithiumazid scheint wieder explosiv zu sein, ebenso wie auch in hohem Maße die Säure HN_3 selbst. Dieses Verhalten muß man auf Grund der verschiedenen polarisierenden Wirkungen oben genannter Kationen auch erwarten.[6])

Für eine schnelle Darstellung kleiner Mengen Rubidium oder Cäsium liegen die Zersetzungstemperaturen zu hoch, weil die Alkaliazide eine bedeutende Übererhitzung erleiden können, bevor

---

[1]) Nach einer privaten Mitteilung von Dr. E. H. Reerink (Eindhoven) kann man wegen dieser Hydrolyse, wodurch $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ entsteht, nur quantitativ Bariumazid zu reinem Metall zersetzen, wenn man von festem umkristallisierten Material ausgeht.

[2]) Vgl. R. Suhrmann u. K. Clusius, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **152** (1926), 52.

[3]) Vgl. E. Tiede, *Ber.* **49** (1916), 1742.

[4]) Nach Dr. E. H. Reerink zersetzt sich das reine umkristallisierte BaN_6 schon bei 102° (wenn es lange auf dieser Temperatur gehalten wird).

[5]) R. Suhrmann und K. Clusius, l. c.

[6]) Vgl. K. Fajans *Naturwissenschaften* **11** (1923), 165.

die Zersetzung einsetzt, wie schon TIEDE fand, und was von SUHRMANN und CLUSIUS bestätigt wurde. Bei Cäsiumazid hat dies schon zur Folge, daß man das Salz unzersetzt in Hochvakuum destillieren kann, wie wir es einige Male beobachteten.

SUHRMANN und CLUSIUS[1]) benutzen die Alkaliazide zur Herstellung von sehr reinen Alkalimetallen. Die Versuche beanspruchen aber dann sehr lange Zeit (drei bis acht Tage). Wenn man also sehr schnell ein wenig Rubidium- oder Cäsiummetall herstellen will, bedient man sich besser der obenbeschriebenen Verfahren. Die gemischte Lösung von Bariumazid und Alkalichlorid kann man natürlich in einer Vorratflasche immer gebrauchsfertig halten.

---

[1]) l. c.

Eindhoven, *Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, 1. Dezember 1926.*

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Dezember 1926.

Untersuchungen über die Löslichkeit des Lanthanhydroxyds.

Von Erik Sadolin.

Mit 4 Figuren im Text.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Bestimmung des Hydrolysengrades von Lanthansalzen, und besonders die Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von Lanthanhydroxyd.

Es zeigte sich, daß das Löslichkeitsprodukt eine Funktion der Zeit ist, da eine Alterung stattfindet, die die Untersuchung dieser Verhältnisse sehr stark kompliziert.

Für das gealterte Hydroxyd wurde ein recht wohldefiniertes Löslichkeitsprodukt gefunden. Das Löslichkeitsprodukt des frisch gefällten Hydroxyds wurde ebenfalls bestimmt, kann jedoch nur ungefähr angegeben werden. Weiterhin wurde versucht, eine Beschreibung von dem Verlauf des Alterns und von dem Charakter der Absorptionsphänomene, die sich hieran knüpfen, zu geben.

Die Stellung des Lanthanhydroxydes unter den dreiwertigen Basen geht z. B. aus den Hydrolyseverhältnissen der Acetate hervor:

Bei 1 Mol in 24 Liter betragen bei 20° die Hydrolysenprozente von Fe 72,7%; Al 48%; Cr 46% und La 0,31%.[1])

Hieraus geht hervor, daß das Lanthanhydroxyd eine weit stärkere Base ist als die übrigen genannten Hydroxyde.

Zur Aufklärung der Löslichkeits-, Hydrolysen-, Alterungs- und Absorptionsverhältnisse dieser Hydroxyde wurden eine ganze Anzahl Arbeiten ausgeführt.

Bei Chromihydroxyd verläuft die Alterung nach Bjerrum[2]) langsam, und es lassen sich als erste Hydrolysenprodukte bestimmte basische Verbindungen nachweisen. Beim Ferri- und Aluminiumhydroxyd sind die Verhältnisse verwickelter und trotz der Arbeiten, die auf diesem Gebiet ausgeführt wurden[3-7]), nur teilweise aufgeklärt.

[1]) Vesterberg, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **94** (1916), 374.
[2]) N. Bjerrum, *Z. phys. Chem.* **73** (1910), 724.
[3]) M. Neidle, *J. Am. Chem. Soc.* **39** (1917), 2334.
[4]) Fr. Browne, *J. Am. Chem. Soc.* **45** (1923), 297.
[5]) Willstätter, *Ber. chem. Ges.* **58** (1925), 2448.
[6]) F. Hardy, *J. phys. Chem.* **30** (1926), 254.
[7]) R. Weinland, Komplexverbindungen. Ferdinand Enke, Stuttgart 1924, S. 391.

In ihrer Eigenschaft als Absorbentia zeigen Lanthan- und Aluminiumhydroxyd nach BILTZ[1]) eine gewisse Ähnlichkeit.

Als diese Arbeit begonnen wurde, existierte keine direkte Bestimmung des Löslichkeitsproduktes vom Lanthanhydroxyd. LEY versuchte, den Hydrolysengrad des Chlorids zu bestimmen.[2]) Im Jahre 1925 erschien aber eine Arbeit von H. T. S. BRITTON[3]), in der dieser eine Klassifizierung der Hydroxyde nach dem p_H-Wert, bei dem ihre Ausfällung beginnt, anstrebt. Dieser Punkt wird vermittelst der elektrometrischen Titration bestimmt. BRITTON hat für das Lanthanhydroxyd Daten gefunden, die mit den in dieser ausführlicheren Arbeit erhaltenen gut übereinstimmen.

Zur Untersuchung der Fällungsverhältnisse des Lanthanhydroxydes wurden folgende Versuche, bei denen vom $LaCl_3$ ausgegangen wurde, angestellt:

I. Rasch ausgeführte elektrometrische Titrationen — vorwärts mit NaOH, zurück mit HCl.

II. Elektrometrische Rücktitrationen mit HCl nach 10 tägiger Alterung des gefällten $La(OH)_3$.

III. Alterungsversuche, bei denen eine gegebene Basenmenge zugesetzt und das Potential bis zu seiner Konstanz verfolgt wurde.

Bei den Versuchen wurde von einem Lanthannitratpräparat von AUER, Deutsche Glühlicht-Ges., ausgegangen, dessen Neodymgehalt $^1/_5\,\%$ nicht überstieg, wie eine spektroskopische Kontrolle zeigte. Das Neodym ist von den seltenen Erden diejenige, die sich vom Lanthan zuletzt trennen läßt.

Von diesem Präparat wurde auf folgende Weise ein Chlorid hergestellt:

Eine Lösung des Nitrats wurde mit Schwefelwasserstoff gefällt, und ein geringer schwarzer Schwefelwasserstoffniederschlag abfiltriert. Der Schwefelwasserstoff wurde mit Kohlendioxyd ausgetrieben. Das Lanthan wurde als Oxalat gefällt und zum Oxyd geglüht. Das Oxyd wurde in starker Salzsäure gelöst und nun völlig zur Trockne eingedampft, wobei das kristallwasserhaltige Chlorid zur Abgabe von Chlorwasserstoff neigt. Lösung in Leitfähigkeitswasser unter tropfenweisem Zusatz von Salzsäure, bis alles in Lösung gegangen ist. Zweimalige Umkristallisation.

---

[1]) W. BILTZ, *Ber. chem. Ges.* **37** (1904), 719.

[2]) H. LEY, *Z. phys. Chem.* **30** (1899), 193.

[3]) H. T. S. BRITTON, *J. Chem. Soc.* **127** (1925), 2142.

Von diesem Präparat wurde eine etwa $^1/_3$-molare Standardlösung hergestellt. Nach der Analyse war die Lösung 0,320-molar an La.

Die Bestimmung des Lanthans geschah in allen Fällen nach folgender Methode:

Die etwa 0,03-m $LaCl_3$-Lösung wird warm mit Ammoniumoxalat gefällt. Man läßt bis zum andern Tag stehen, filtriert, wäscht aus und glüht im Platintiegel im elektrischen Ofen zum Oxyd. Das Gewicht ist bei 950° nach 15 Minuten konstant.

I. Rasch ausgeführte elektrometrische Titrationen.

Alle Versuche wurden im Thermostaten bei 18° ausgeführt. Zur Benutzung kamen zwei 3,5 n-Kalometelektroden, die sich gegenseitig kontrollierten und jede Woche gegen eine Wasserstoffelektrode in einem Phosphatpuffer kontrolliert wurden. Durch eine Anordnung von Hähnen und beweglichen Schläuchen stehen sie in Verbindung mit bis zu 6 Titrationsgefäßen. Letztere sind Gefäße von 100—200 cm^3 Inhalt, die mit einem Korkstopfen versehen sind, der 5 Durchbohrungen mit folgenden Bestimmungen hat: 1. Für die Elektrode, die gewechselt werden kann, da sie leicht vergiftet wird. 2. Für die Verbindung mit der Kalomelelektrode; hierzu dient ein Glasrohr, das auf den Boden des Gefäßes reicht und unten umgebogen ist, um zu verhindern, daß die schwere 3,5-n KCl-Lösung ausläuft, und wieder abwärts gebogen, damit es durch den Niederschlag nicht verstopft wird. 3. Für die Wasserstoffzufuhr, die gleichzeitig das Rühren besorgt. Gearbeitet wurde mit Elektrolytwasserstoff (KOH und Nickelanode). 4. Für ein umgebogenes Glasrohr, durch das der Wasserstoff entweicht. 5. Für die Bürettenspitze, die durch ein enges Glasrohr verlängert ist.

Die Gefäße samt Stopfen, sowie die Glasröhren, die in die Flüssigkeit eintauchen, sind paraffiniert, da in alkalischer Flüssigkeit Glas angegriffen wird.[1]) Vor den Gefäßen ist im Thermostaten eine gemeinsame Waschflasche angebracht.

Diese Anordnung ist bei Versuchen, die sich nur über einzelne Tage erstrecken und bei denen nur eine Genauigkeit von etwa 1 Millivolt gewünscht wird, ausgezeichnet. Im Laufe einer Woche sinkt das Potential um etwa 1 Millivolt. Die Elektroden wurden bei ganz schwachem Strom $^1/_2$ bis 1 Minute platiniert und darauf

[1]) Vgl. J. K. Gjaldbäk, Untersuchungen über die Löslichkeit des Magnesiumhydroxyds, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **144** (1925), 145.

der Einwirkung von nascierendem Wasserstoff durch Elektrolyse in verdünnter Schwefelsäure ausgesetzt. Kamen stärker platinierte Elektroden zur Verwendung, so zeigte es sich, daß sich das Potential nach jeder Weitertitration zu langsam einstellte.

Vergiftete Elektroden wurden mit Chromsäure behandelt, in destilliertem Wasser abgespült, in der Gasflamme ausgeglüht und umplatiniert.

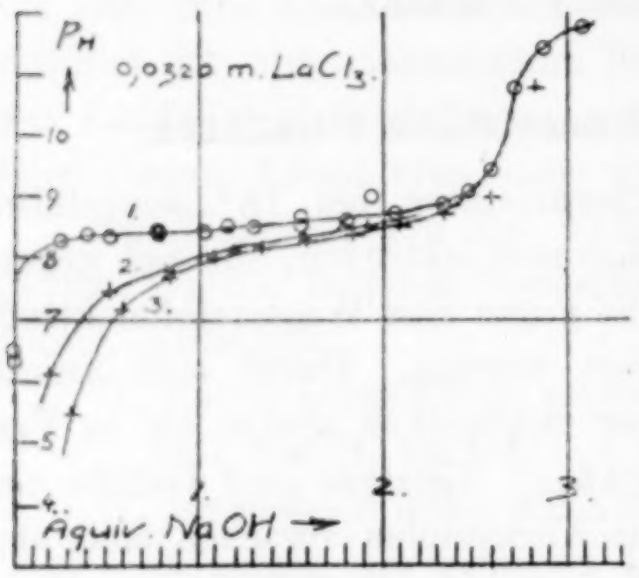


Fig. 1.

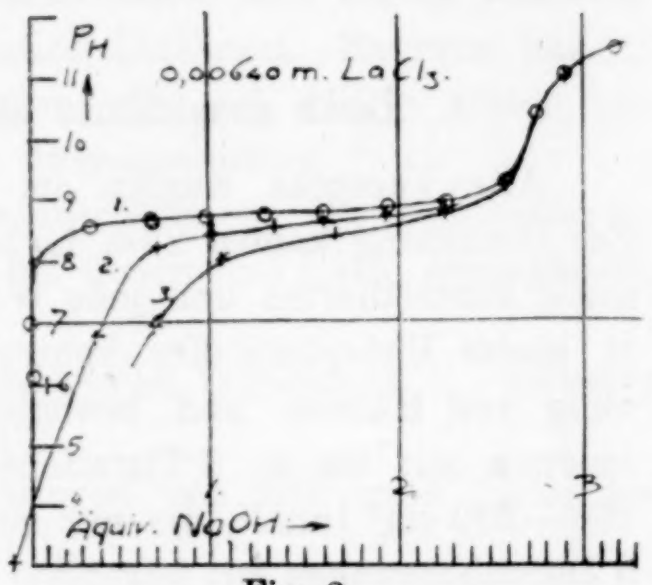


Fig. 2.

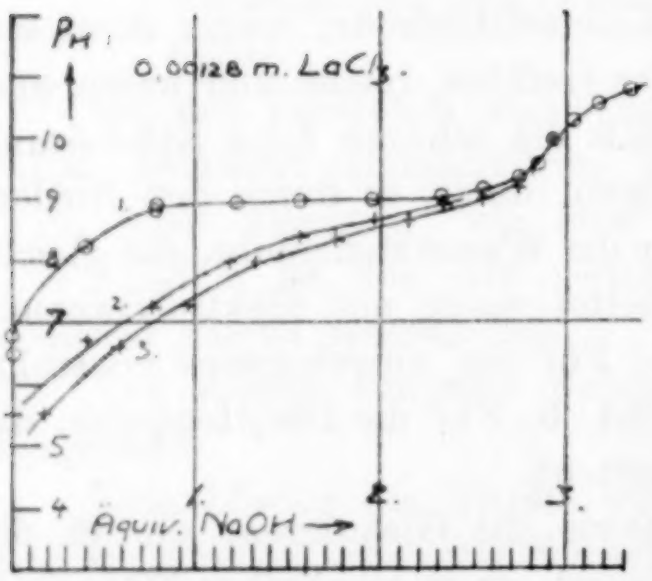


Fig. 3.

Die Kurve 1 und die kreisförmigen Punkte geben die Variation des p_H-Wertes mit steigendem Zusatz von NaOH an. Sie stellt den Mittelwert von zwei Versuchen dar, die über verschiedene Zeitspannen ausgedehnt sind. Die Kurven 2 und 3 und die kreuzförmigen Punkte zeigen die Variationen des p_H-Wertes bei Zurücktitration mit HCl. Die unterste Kurve entspricht dem Versuch, der am schnellsten ausgeführt wurde.

Titrationskurven wurden bei folgenden Konzentrationen aufgenommen: 0,0320 m-, 0,00640 m- und 0,00128 m-$LaCl_3$.

Die reinen Lanthanchloridlösungen geben recht unsichere Potentiale, die p_H-Werten von 6,1 bis 7,0 entsprechen. E. Bodländer[1]) hat für n/10- und n/32-$LaCl_3$ $p_H = 5{,}5$ bzw. 5,7 gefunden; die Potentiale wurden mit einer Unsicherheit von 6 Millivolt im Verlauf von 20 Stunden konstant; Temp. 14°.

[1]) E. Bodländer, Diss., Berlin 1915.

Für jede der 3 Konzentrationen wurden 2 Titrationen unter etwas verschiedenen Bedingungen, namentlich im Hinblick auf die Alterung des nach und nach ausgefällten Hydroxyds ausgeführt.

Die Ergebnisse sind in den Tabb. 1 und 2, 3 und 4, 5 und 6, sowie in den Figg. 1, 2 und 3 wiedergegeben.

Tabelle 1.

25 cm^3 0,0320 mol $LaCl_3$, titriert mit 0,1042 n-NaOH und zurücktitriert mit 0,1016 n-HCl.

Zugesetzt	Zeit in Minuten	π	p_H	Äquivalente NaOH	C
		6280	6,50		
2,00 cm^3 NaOH	2	7320	8,30	0,261	23,33
4,00	2	7368	8,39	0,521	23 53
6,00	2	7390	8,43	0,782	23,57
8,00	2	7405	8,45	1,042	23,55
10,00	2	7445	8,52	1,303	23,67
12,00	2	7460	8,55	1,563	23,67
14,00	2	7510	8,63	1,824	23,80
16,00	2	7585	8,76	2,084	24,05
18,00	2	7620	8,82	2,345	24,07
20,00	2	7720	9,00	2,605	24,37
22,00	2	8670	10,64	2,866	
24,00	4	9330	11,79	3,126	
2,00 cm^3 HCl	2	8770	10,82	2,872	
4,00	2	7610	8,81	2,618	
6,00	2	7510	8,63	2,364	
8,00	2	7443	8,52	2,090	
10,00	2	7377	8,40	1,836	
12,00	2	7310	8,29	1,582	
14,00	2	7235	8,16	1,328	
16,00	2	7140	7,99	1,074	
18,00	2	6950	7,66	0,820	
20,00	2	6640	7,13	0,566	
22,00	2	56	5,4	0,312	
24,00	2	41	2,8	0,058	
	150	5942	5,9		

Mittelwert zwischen 1 und 2 Äquivalent NaOH: $C = 23{,}71$.

In der ersten Kolonne ist die zutitrierte Menge angegeben, in Kubikzentimeter NaOH beim Vorwärtstitrieren und in Kubikzentimeter HCl beim Rücktitrieren.

Die zweite Kolonne gibt die Zeit zwischen dem Zutitrieren und der Ablesung des Potentials oder zwischen zwei aufeinanderfolgenden Potentialablesungen, wenn in der Zwischenzeit nicht titriert wurde, in Minuten an.

Die dritte Kolonne zeigt das am Potentiometer abgelesene Potential π an.

Tabelle 2.

25 cm³ 0,0320 mol-$LaCl_3$, titriert mit 0,1042 n-NaOH und zurücktitriert mit 0,1016 n-H l.

Zugesetzt	Zeit in Minuten	π	p_H	Äquivalente NaOH	C
		6130	6,24		
3,00 cm³ NaOH	2	7375	8,40	0,391	23,60
6,00	2	7418	8,47	0,782	23,69
9,00	2	7453	8,54	1,173	23,78
12,00	2	7535	8,68	1,563	24,04
15,00	2	7760	(9,07)	1,954	
18,00	2	796		2,345	
	2	776	9,06		24,79
19,00	2	778	9,11	2,475	
20,00	2	800	9,48	2,605	
21,00	2	8700		2,735	
	2	8755			
	3	8770	10,82		
3,00 cm³ HCl	2	7560	8,72	2,354	
6,00	2	7465	8,56	1,973	
9,00	2	7345	8,35	1,591	
12,00	2	7195	8,09	1,210	
15,00	2	7020	7,78	0 829	
18,00	2	6830	7,46	0,448	
20,00	1	4500		0,193	
	3	5880			
	2	6040	6,09		
21,00	2	4800		0,066	
	2	5600			
	45	6074	6,15		

Mittelwert zwischen 1 und 2 Äquivalent NaOH: $C = 23{,}91$.

Die vierte Kolonne gibt die Wasserstoffionenkonzentration in p_H an, die nach folgender Formel ausgerechnet wurde:

$$p_H = \frac{\pi - 0{,}2528}{0{,}0577} .$$

Die fünfte Kolonne enthält die zugesetzte Basenmenge in Äquivalenten pro Molekül Lanthanchlorid. Ist sowohl Base wie Säure zugesetzt, so ist nur mit dem Basenüberschuß gerechnet.

Auf den Figuren sind die Abszissen in diese Äquivalente geteilt, während die Ordinaten die p_H-Werte angeben.

Die sechste Kolonne endlich enthält den Wert einer Größe C:

$$C = \log [La^{+++}] + 3 p_H .$$

C ist ein Ausdruck für das Löslichkeitsprodukt, indem

$$C + 3 \log K_w = \log L_{La(OH)_3} ,$$

wobei K_w das Ionenprodukt des Wassers und $L_{La(OH)_3}$ das Löslichkeitsprodukt des Lanthanhydroxyds darstellt.

$[La^{+++}]$ ist ausgerechnet nach der Formel:

$$[La^{+++}] = \frac{m\,a - \frac{n\,b}{3}}{a + b},$$

in der m die Molarität der angewandten $LaCl_3$-Lösung, a die angewandten Kubikzentimeter dieser, n die Normalität der angewandten NaOH-Lösung und b die zugesetzten Kubikzentimeter dieser bedeutet.

Tabelle 3.

50 cm³ 0,00640 mol-$LaCl_3$, titriert mit 0,1042 n-NaOH und zurücktitriert mit 0,1016 n-HCl.

Zugesetzt	Zeit in Minuten	π	p_H	Äquivalente NaOH	C
		6560	6,99		
1,00 cm³ NaOH	2	7460	8,55	0,326	23,39
2,00	2	7540	8,69	0,651	23,74
3,00	2	7555	8,71	0,977	23,75
4,00	2	7575	8,75	1,302	23,77
5,00	2	7608	8,80	1,628	23,84
6,00	2	7650	8,88	1,954	23,93
7,00	2	7705	8,97	2,280	24,05
8,00	2	7870	9,26	2,604	24,63
9,00	2	8876	11,00	2,931	
10,00	4	9142	11,46	3,257	
1,00 cm³ HCl	2	8890	11,03	2,940	
2,00	2	7850	9,22	2,622	
3,00	2	7645	8,87	2,305	
4,00	2	7573	8,74	1,987	
5,00	2	7523	8,66	1,670	
6,00	2	7478	8,58	1,352	
7,00	2	7410	8,43	1,035	
8,00	2	7272	8,22	0,717	
9,00	2	6480	6,85	0,400	
10,00	2	6000	6,02	0,082	
11,00	2	4310	3,09	÷ 0,235	

Mittelwert zwischen 1 und 2 Äquivalent NaOH: $C = 23{,}85$.

Man könnte theoretisch erwarten, daß der Wendepunkt der Titrationskurven, der die völlige Fällung des Lanthans anzeigt (Fig. 1, 2 und 3), mit dem dritten Äquivalenzpunkt zusammenfällt. Er fällt jedoch in allen hier ausgeführten Versuchen vor diesen.

Die bei dem Versuch in Tab. 2 gebrauchte Elektrode wirkte zu träge, um bei der angewandten Titrationsgeschwindigkeit eine glatte Kurve zu geben. Aber der Versuch, der ausgeführt wurde, um den Wendepunkt genauer als beim Versuch in Tab. 1 zu bestimmen, bestätigte das Ergebnis des letzteren: der Wendepunkt lag 0,33 Äquivalente vor dem dritten Äquivalenzpunkt.

Tabelle 4.

50 cm³ 0,00640 mol-$LaCl_3$ titriert mit 0,1042 n-NaOH und zurücktitriert mit 0,1016 n-HCl.

Zugesetzt	Zeit in Minuten	π	p_H	Äquivalente NaOH	C
		6070	6,14		
2,00 cm³ NaOH	2	7500	8,62	0,651	23,53
	2	7500			
4,00	2	7557	8,72	1,302	23,68
	2	7551			
6,00	1	7650	8,88	1,954	23,93
	3	7620			
8,00	3	7875	9,27	2,604	24,63
	1	7850			
8,50	2	8550	10,44	2,767	
	2	8530			
9,00	1	8910	11,06	2,931	
	4	8900			
2,00 cm³ HCl	1	7570	8,74	2,296	
	3	7556			
4,00	1	7380	8,41	1,661	
	3	7397			
6,00	2	7172	8,05	1,026	
	3	(7140)			
7,00	1	6500	6,8	0,709	
	1	6750			
8,00	2	6870		0,391	
	2	6650			
9,00	2	6770		0,074	
	4	5910			

Mittelwert zwischen 1 und 2 Äquivalent NaOH: $C = 23{,}80$.

Tabelle 5.

40 cm³ 0,00128 mol-$LaCl_3$, titriert mit 0,01008 n-NaOH und zurücktitriert mit 0,01002 n HCl.

Zugesetzt	Zeit in Minuten	π	p_H	Äquivalente NaOH	C
		6263	6,47		
2,00 cm³ NaOH	2	728	8,23	0,394	21,73
4,00	2	7672	8,92	0,788	23,69
6,00	2	7686	8,94	1,182	23,65
8,00	2	7697	8,96	1,576	23,59
10,00	2	7713	9,00	1,969	23,56
12,00	2	7752	9,07	2,363	23,53
14,00	2	7875	9,27	2,767	23,67
16,00	4	8533	10,41	3,151	
2,00 cm³ HCl	2	7840	9,21	2,760	
4,00	2	7660	8,89	2,368	
6,00	2	7510	8,63	1,977	
8,00	2	7344	8,35	1,585	
10,00	2	7135	7,97	1,194	
12,00	2	6710	7,25	0,802	
14,00	2	6400	6,71	0,411	
16,00	2	5700	5,50	0,020	
	120	6450	6,80		

Mittelwert zwischen 1 und 2 Äquivalent NaOH: $C = 23{,}59$.

Tabelle 6.

40 cm³ 0,00128 mol-$LaCl_3$, titriert mit 0,01008 n-NaOH und zurücktitriert mit 0,01002 n-HCl.

Zugesetzt	Zeit in Minuten	π	PH	Äquivalente NaOH	C
		6446	6,79		
2,00 cm³ NaOH	2	7250	8,18	0,394	21,58
	2	7340	8,34		
4,00	2	7610	8,81	0,788	23,36
	2	7665	8,82		
6,00	2	7745	9,04	1,182	23,95
	2	7725	9,01		
8,00	2	7750	9,05	1,576	23,86
	2	7735	9,02		
10,00	2	7775	9,09	1,969	23,83
	2	7760	9,07		
12,00	2	7830	9,19	2,363	23,89
	2	7810	9,15		
13 00	2	7840	9,21	2,560	
	2	7827	9,18		
14,00	2	7945	9,39	2,757	24,03
	2	7920	9,35		
14,50	2	8060	9,59	2,855	
	2	8040	9,55		
15,00	4	8305	10,01	2,954	
15,50	4	8468	10,29	3,052	
16,00	4	8602	10,53	3,151	
17,00	4	8740	10,77	3,348	
2,00 cm³ HCl	4	8368	10,12	2,957	
4.00	4	7710	8,98	2,565	
6,00	4	7515	8,64	2,174	
8,00	4	7328	8,32	1,782	
10,00	2	7120	7,96	1,391	
	2	7175	8,05		
12,00	2	6730	7,28	1,000	
	2	6900	7,58		
14,00	2	6330	6,59	0,608	
	2	6550	6,97		
16,00	2	5700	5,50	0,217	
	2	6200	6,36		
	50	6590	7,04		

Mittelwert zwischen 1 und 2 Äquivalent NaOH: $C = 23{,}86$.

Diese Tatsache muß durch die Annahme erklärt werden, daß das Lanthanhydroxyd Chlor aufnimmt und nach der Formel

$$La(OH)_{3-x}\,Cl_x$$

gefällt wird.

Nimmt man an, daß das Lanthan beim Wendepunkt vollständig ausgefällt ist, so gibt uns der Abstand des Wendepunktes vom 3. Äquivalenzpunkt die gefällte Chlormenge in Äquivalenten pro La-Atom an.

Zur näheren Untersuchung der Menge des absorbierten Cl wurden einer 0,0320-molaren $LaCl_3$-Lösung 1 bzw. 2 Äquivalente NaOH zugesetzt, ultrafiltriert und die Lanthanmenge in einer bestimmten Menge des Filtrates bestimmt. Die ersten 10 cm^3 wurden verworfen und hierauf 2 Portionen von je 10 cm^3 gesammelt, die beide dasselbe Analysenresultat ergaben.

Auf Grund dieses Befundes ist die ausgefällte Chlormenge als Differenz zwischen der bekannten Gesamtmenge und der Chloridionenkonzentration berechnet. Die Konzentration der Chloridionen wurde berechnet als Summe der Natriumionen- und der dreifachen Lanthanionenkonzentration. Diese letztere ist analytisch bestimmt. Die Natriumionenkonzentration entspricht dem gesamten Natriumgehalt, der ebenso wie der totale Chlor- und Lanthangehalt eine bekannte Größe ist.

Für x (die absorbierte Cl-Menge in Äquivalenten ausgedrückt) wurden folgende Werte gefunden:

0,0320-molares $LaCl_3$		
	beim ersten Äquivalenzpunkt	$x = 0{,}6 \pm 0{,}2$
	„ zweiten „	$x = 0{,}6 \pm 0{,}1$
	„ Wendepunkt	$x = 0{,}33$
0,00640-molares $LaCl_3$		
	beim Wendepunkt	$x = 0{,}25$
0,00128-molares $LaCl_3$		
	beim Wendepunkt	$x = 0{,}16$

Aus diesen Ergebnissen folgt, daß sich der Wendepunkt mit abnehmender Chloridionenkonzentration dem Neutralisationspunkt nähert, wie auch erwartet werden konnte.

Bei einer Leitfähigkeitstitrierung von 0,0064 molarem $LaCl_3$ mit 0,0940 n-NaOH wurde in Übereinstimmung mit diesen Resultaten ein ausgeprägtes Minimum in der Leitfähigkei bei 2,75 Äquivalenten NaOH beobachtet.

Die Titrationsresultate in den Versuchen, bei denen die Lanthanchloridkonzentration 0,0320- bzw. 0,00640-molar ist, zeigen alle denselben Charakter: der C-Wert steigt im letzten Drittel. Die Rücktitrationskurve liegt um so weiter von der Vorwärtstitrationskurve, je größer die Zeitspanne ist, über die sich der Versuch erstreckt, und sie fällt in ihrem letzten Drittel stark (also im ersten Äquivalenzgebiet).

Die Ergebnisse in den Versuchen, bei denen die Lanthanchloridkonzentration 0,00128-molar ist, ergeben etwas abweichende Resultate: Im ersten Drittel steigen die C-Werte an. Die Rücktitrationskurve fällt stärker und gleichmäßiger und wird weniger von der gebrauchten Zeit beeinflußt.

Berücksichtigt man nur die C-Werte, die nach Zusatz von 1 bis 2 Äquivalenten NaOH gefunden wurden, so ergeben sich folgende Mittelwerte:

Mittelwerte von C nach Zusatz von 1—2 Äquivalenten NaOH:

In	0,0320 m-$LaCl_3$	23,71	bzw.	23,91
„	0,00640 m- „	23,85	„	23,80
„	0,00128 m- „	23,59	„	23,86

Der Mittelwert von diesen 6 Mittelwerten ist

$$C = 23{,}79.$$

Für das Löslichkeitsprodukt $L_{La}(OH)_3$ ergibt sich hieraus nach der Gleichung

$$C + 3 \log K_w = \log L_{La(OH)_3},$$

wenn für K_w, das Ionenprodukt des Wassers, der folgende Wert benutzt wird:

$$\log K_w = -14{,}24 \text{ bei } 18^0\,^1)$$
$$-\log L_{La(OH)_3} = 18{,}93 \text{ bei } 18^0.$$

Wegen der relativ großen Menge Chlorionen, die in dem Niederschlag vorhanden ist, darf man dieser Zahl keinen allzu großen Wert beilegen. Immerhin gibt sie doch eine Orientierung.

Über den Charakter der Fällung wurden, teilweise mit Hilfe des Tyndallkegels, Untersuchungen angestellt, um die Punkte zu bestimmen, bei denen Opalescenz bzw. Ausflockung eintritt.

0,0320-molare $LaCl_3$ zeigt sofort eine deutliche Opalescenz, sobald man den ersten Tropfen n/10-NaOH zutropft. Es scheinen also nicht wie beim Chrom lösliche basische Salze zu existieren. Sind zwei Äquivalente zugesetzt, ist das Sol so viscos, daß man sehr kräftig umrühren muß, um die Fällung, die sich beim Einfallen der Tropfen bildet, zu peptisieren. Erst bei der Überschreitung des Wendepunktes koaguliert das Sol.

In einer 0,00640-molaren $LaCl_3$-Lösung sieht man am deutlichsten, daß die Ausflockung beim Wendepunkt eintritt. Dagegen ist der Tyndallkegel in der 0,001280-molaren $LaCl_3$-Lösung so schwach, daß sich die Ausflockung nicht scharf beobachten läßt.

---

[1]) Nach einer noch nicht veröffentlichten Arbeit von Frl. A. Unmack, ausgeführt im hiesigen Laboratorium.

II. Elektrometrische Rücktitrationen nach Alterung.

0,0320-molaren $LaCl_3$-Lösungen wurden etwa 1, 2, 3 und 4 Äquivalente NaOH zugesetzt. Diese Lösungen, in denen die Alterung des ausgefällten $La(OH)_3$ beobachtet wurde, befanden sich in denselben Gefäßen, die auch früher als Elektrodengefäße gedient hatten. Die Alterungsdauer betrug 10 Tage.

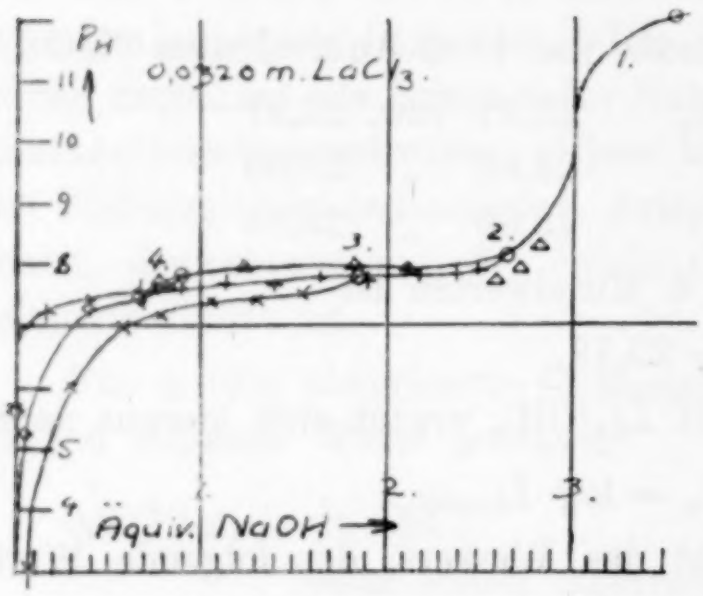


Fig. 4.

Die dreieckförmigen Punkte geben die Resultate bei der Zurücktitration einer Lösung an, die mit mehr als 3 Äquiv. Base der Alterung ausgesetzt wurde. Kurve I repräsentiert annähernd sowohl diese Punkte, wie die Punkte einer entsprechenden Titrierung von Lanthanoxyd (Tabelle 11) und die p_H-Werte in den mit Unterschuß von NaOH gealterten Lösungen (die kreisförmigen Punkte). Die bei den kreisförmigen Punkten 2, 3 und 4 beginnenden Kurven und die beziehungsweise mit Kreuzen, schrägen Kreuzen und Vierecken angegebenen Punkte wurden erhalten bei der Zurücktitration von Lösungen, denen so große Mengen von NaOH zugesetzt wurden, wie sie den Abscissen der Punkte 2, 3 und 4 entsprechen.

Tabelle 7.

25 cm³ 0,0320-molares $LaCl_3$ + 7 cm³ 0,1042 n-NaOH.
Nach 10tägigem Stehen zurücktitriert mit 0,1016 n-HCl.

Zugesetzt	Zeit in Minuten	π	p_H	Äquivalente NaOH
		7055	7,85	0,912
1,00 cm³ HCl	2	6850	7,49	0,783
	2	6900	7,58	
2,00	2	6840	7,47	0,656
	2	6880	7,54	
4,00	2	6730	7,28	0,402
	2	6785	7,38	
6,00	2	4200	2,90	0,147
	2	6300	6,54	
	2	6375	6,67	
7,00	2	4200	2,90	0,020
	2	4350	3,16	
	2	4600	3,59	
	4	5730	5,55	
	6	5800	5,67	

Die Gefäße waren paraffiniert und in diesem Fall mit Glasstopfen versehen. Nach Ablauf der 10 Tage wurde der Glasstopfen mit dem früher beschriebenen Korkstopfen, der mit allem Zubehör für ein Elektrodengefäß versehen war, vertauscht. Hierauf wurde zurücktitriert, wobei die in den Tabellen 7, 8, 9 und 10, sowie in Fig. 4 angegebenen Resultate erhalten wurden.

Tabelle 8.

25 cm³ 0,0320 molares $LaCl_3$ + 14 cm³ 0,1042 n-NaOH.
Nach 10tägigem Stehen zurücktitriert mit 0,1016 n-HCl.

Zugesetzt	Zeit in Minuten	π	p_H	Äquivalente NaOH
		7040	7,82	1,824
2,00 cm³ HCl	2	6800	7,41	1,570
	2	6860	7,51	
4,00	2	6780	7,37	1,316
	2	6838	7,47	
6,00	2	6770	7,35	1,062
	2	6810	7,42	
8,00	2	6720	7,26	0,808
	2	6740	7,30	
10,00	2	6570	7,00	0,554
	2	6595	7,05	
12,00	2	5960	5,95	0,300
14,00	2	4350	3,16	0,046
	2	5500	5,15	
	4	5545	5,23	

Bei den raschen Titrationen von 0,0320-molarem $LaCl_3$ wurde nach Zusatz von 1 bis 2 Äquivalenten Base p_H = etwa 8,5 gefunden. In diesem Falle wurden vor Beginn der Rücktitration $p_H = 7{,}8$ und während derselben Werte zwischen $p_H = 7{,}3$ und 7,6 gefunden, und zwar steigt der Wert mit der Zeit, die seit der letzten Zutitration vergangen ist. Eine Kurve, die die Ablesungen 2 Minuten nach der Zutitration verbindet, liegt im p_H etwa 0,1 unter einer entsprechenden Kurve der 4-Minutenablesungspunkte, woraus geschlossen wird, daß sich das Hydroxyd nicht momentan löst. Da der Abstand zwischen diesen Kurven um so größer wird, je näher man dem Neutralisationspunkt kommt (0 Äquivalente Base), muß das zuletzt gelöste Hydroxyd bedeutend schwerer löslich sein als das erste.

Die Werte für C sind vor der Rücktitration 21,8 bzw. 21,4 bzw. 22,0.

Tabelle 9.

25 cm³ 0,0320-molares $LaCl_3$ + 20,5 cm³ 0,1042 n-NaOH.
Nach 10tägigem Stehen zurücktitriert mit 0,1016 n-HCl.

Zugesetzt	Zeit in Minuten	π	p_H	Äquivalente NaOH
		7271	8,22	2,670
1,00 cm³ HCl	2	7120	7,96	2,553
	2	7150	8,01	
2,00	2	7108	7,94	2,426
	2	7122	7,96	
4,00	2	6980	7,72	2,172
	2	7055	7,85	
6,00	2	6980	7,72	1,918
	2	7023	7,79	
8,00	2	6950	7,66	1,664
	2	7002	7,75	
10,00	2	6930	7,63	1,410
	2	6980	7,72	
12,00	2	6910	7,59	1,156
	2	6955	7,67	
14,00	2	6890	7,56	0,902
	2	6926	7,61	
16,00	2	6855	7,50	0,648
	2	6890	7,56	
18,00	2	6800	7,40	0,394
	2	6830	7,46	
20,00	2	6680	7,20	0,140
	2	6680	7,20	
21,00	2	5870	5,53	
	2	5750	5,58	0,013

Tabelle 10.

25 cm³ 0,0320 molares $LaCl_3$ + 28 cm³ 0,1042 n-NaOH.
Nach 10tägigem Stehen zurücktitriert mit 0,1016 n-HCl.

Zugesetzt	Zeit			π	p_H	Äquivalente NaOH
	Tage	Std.	Min.			
				9495	12,67	3,648
6,00 cm³ HCl	—	—	2	5080	4,42	2,886
	—	2	—	7370	8,39	
7,00	—	—	2	4270	3,02	2,759
	—	2	—	5592		
	—	16	—	7135	7,98	
8,00	—	—	2	4100	2,72	2,632
	—	6	—	5830		
	1	—	—	7030	7,80	
14,00	—	—	2	3800	2,20	1,870
	—	6	—	5540		
	1	—	—	7150	8,01	
21,00	—	—	10	3830	2,26	0,981
	1	—	—	7075	7,88	
	1	6	—	6920	7,61	

Die Alterung ist begleitet von einer Chlorionenabgabe, wie folgender Versuch zeigt:

Eine Lösung, nach Alterung und Zusammensetzung entsprechend der in Tab. 5 (2 Äquivalente NaOH) angeführten, gab nach der früher angewandten Analysenmethode

$$La(OH)_{2,8 \pm 0,1}\ Cl_{0,2 \pm 0,1}.$$

Vor der Alterung wurden 0,6 Cl gefunden.

Nach der Alterung in Gegenwart eines Überschusses von NaOH (Tab. 10) ist das Lanthanhydroxyd so langsam löslich, daß es Stunden dauert, bis sich das Potential einstellt. Da außerdem die Elektrode bei jedem Säurezusatz vergiftet wurde, sind die Ergebnisse recht unsicher; sie deuten jedoch darauf hin, daß der Wendepunkt nach der Alterung mindestens sehr nahe beim dritten Äquivalenzpunkt liegt.

Tabelle 11.

0,1358 g La_2O_3 aufgeschlämmt in 25 cm³ H_2O, titriert mit 0,1016 n-HCl.

Zugesetzt	Zeit			π	p_H	Äquivalente NaOH
	Tage	Std.	Min.			
		2	—	8020		3,000
		6	—	8515		
	1	—	—	8560	10,45	
2,00 cm³ HCl	—	—	2	4000		2,746
	—	1	—	6992		
	—	4	—	7162		
	—	2	—	7170	8,04	
7,00	—	—	2	3760		2,111
	2	—	—	7118	7,95	
14,00	—	—	2	3670		1,222
	—	6	—	5680		
	3	—	—	7130	7,98	
21,00	—	—	2	3650		0,333
	4	—	—	4600		
	1	—	—	5700	7,07	
	2	—	—	6510		

Tab. 11 gibt die Resultate einer Titration von 0,1358 g La_2O_3, aufgeschlämmt in 25 cm³ Wasser, wieder (0,033-mol.). Das Lanthanoxyd wurde aus Oxalat durch Erhitzen dargestellt und nach dem Abbrennen der Kohle eine halbe Stunde bei 950° geglüht. Es war von feiner, mehliger Konsistenz, so daß der Wasserstoffstrom die nötige Rührung besorgen konnte.

Die Titration dieses geglühten Oxyds und die des Hydroxyds, das 10 Tage mit einem Überschuß an starker Base gealtert war, gibt ungefähr dieselben p_H-Werte. Der Unterschied übersteigt jedenfalls nicht die Unsicherheit des Versuchs.

Die Kurven dieser Titrationen laufen annäherungsweise durch die Anfangspunkte der Titrationskurven des mit einem Unterschuß an NaOH gealterten Lanthanhydroxyds.

Das geglühte Oxyd, aufgeschlämmt in Wasser, gibt $p_H = 10{,}43$.

Euler und Nilsson[1]) fanden bei Fällung des Sulfats mit KOH bei 18°, Auswaschen und Aufschlämmen des gewonnenen Lanthanhydroxyds in Wasser $p_H = 9{,}37$.

III. Alterungsversuche.

Zu den angestellten Alterungsversuchen wurde von einer 0,0320-molaren $LaCl_3$-Lösung ausgegangen. Diese Lösung wurde versetzt mit etwa $^1/_4$, $^1/_2$ und $^3/_4$ der NaOH-Menge, die zur theoretischen Fällung des Lanthanhydroxyds erforderlich ist, und hierauf mit so viel Wasser versetzt, daß die totale Lanthankonzentration auf die Hälfte herabgesetzt wurde. Die genauen Verhältnisse und die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 12, 13 und 14 angeführt.

Tabelle 12.

20 cm³ 0,0320-molare $LaCl_3$ + 5 cm³, 0,1042 n-NaOH + 15 cm³ H_2O. Gemessen in den gewöhnlichen H_2-Elektrodengefäßen mit paraffinierten Wänden.

Zeit			π	p_H
Tage	Std.	Min.		
		10	8235	
		18	8240	8,46
		30	8228	
	1	45	8148	
	7	—	8114	
1	—	—	7958	
1	6	—	7944	
4	—	—	7919	
5	—	—	7917	7,90
6	—	—	7940	
7	—	—	7990	
8	—	—	7960	
9	—	—	7890	
11	—	—	7890	

$C_{Max.} = 23{,}44$
$C_{Min.} = 21{,}76$

Tabelle 13.

20 cm³ 0,0320-molare $LaCl_3$ + 10 cm³, 0,1042 n-NaOH + 10 cm³ H_2O. Gemessen in den gewöhnlichen H_2-Elektrodengefäßen mit paraffinierten Wänden. Zwei Parallelversuche.

Zeit			π_1	π_2	p_H
Tage	Std.	Min.			
		13		8324	8,61
		20		8320	
		24	8295		
		40		8245	
	1	15	8182		
	1	40		8219	
	2	—	8159		
	2	40		8174	
	3	—	8137		
	3	40		8140	
	5	—	8010		
—	21	—		8000	
1	—	—	7925		
2	—	—	7984	7985	
3	—	—	7954	7953	
4	—	—	7980	7952	7,96
7	—	—	7982	7952	

$C_{Max.} = 23{,}69$
$C_{Min.} = 21{,}74$

[1]) Euler u. Nilsson, *Ber. chem. Ges.* **57** (1924), 217.

Tabelle 14.

20 cm³ 0,0320-molares $LaCl_3$ + 15 cm³ 0,1042 n-NaOH + 5 cm³ H_2O.
Gemessen in den gewöhnlichen H_2-Elektrodengefäßen mit paraffinierten Wänden.

Zeit			π	p_H
Tage	Stunden	Minuten		
—	—	15	8420	8,77
—	—	20	8374	
—	—	45	8290	
—	1	—	8276	
—	2	20	8207	
—	4	20	8167	
—	7	20	8130	
1	—	—	8074	
1	7	—	8050	
4	—	—	8038	
5	—	—	8029	
6	—	—	8025	8,09
7	—	—	8030	
8	—	—	8020	
9	—	—	8015	
11	—	—	8010	

$C_{Max.} = 23{,}79$
$C_{Min.} = 21{,}73$

Die genannten Lanthanhydroxydsole wurden 4 Minuten nach ihrer Darstellung in kohlensäurefreier Atmosphäre mittels eines Hebers in gewöhnliche paraffinierte Wasserstoffelektrodengefäße übergeführt. 10 Minuten später wurde mit den Potentialmessungen begonnen.

Die Versuche wurden im Thermostaten bei 18° ausgeführt.

Die Wasserstoffelektroden wurden gegen decinormale Kalomelelektroden gemessen. Als Zwischenflüssigkeit wurde 3,5 n-KCl benutzt.

p_H wurde nach der Formel:

$$p_H = \frac{\pi - 0{,}3359}{0{,}0577},$$

C nach der Formel: $C = \log [La^{+++}] + 3p_H$
und $[La^{+++}]$ nach der Formel:

$$[La^{+++}] = \frac{ma - \frac{nb}{3}}{a + b + c}$$

ausgerechnet (m, n, a und b haben die auf S. 139 angegebenen Bedeutungen, c die hinzugefügten Kubikzentimeter Wasser).

In der ersten Kolonne der Tabellen ist die Zeit fortlaufend angegeben, gerechnet von der Bildung des Lanthanhydroxydsoles ab.

Die anfänglich gefundenen p_H-Werte liegen, wie zu erwarten, unterhalb der Werte, die bei den raschen Titrationen gefunden wurden. Letztere gaben für die Löslichkeitskonstanten Werte, deren Mittelwert 23,77 ist, und hier findet man für C Werte zwischen 23,79 und 23,44.

Nach 3 bis 6 Tagen erhält man konstante Potentiale, die in den 3 Versuchen C-Werte zwischen 21,73 und 21,76 ergeben. Die hier gefundenen Werte stimmen gut mit denen überein, die bei den oben besprochenen Rücktitrationen nach 10tägiger Alterung gefunden wurden (21,4, 21,8, 22,0).

Entsprechende Versuche mit 0,00640-molarer $LaCl_3$-Lösung gaben schwankende Potentiale, die sich nicht reproduzieren ließen. Die C-Werte lagen hier zwischen 22 und 23.

Zur Berechnung des Löslichkeitsproduktes des Lanthanhydroxyds haben wir (vgl. S. 143):

$$\log L_{La(OH)_3} = C - 3 \cdot 14{,}24.$$

Folglich berechnet sich für das Löslichkeitsprodukt des gealterten Lanthanhydroxyds aus den gefundenen C-Werten:

$$-\log L_{La(OH)_3} = p_{La(OH)_3} = \left\{\begin{matrix} 20{,}96 \\ 20{,}98 \\ 20{,}99 \end{matrix}\right\} \text{ Mittelwert } 20{,}98.$$

Zusammenfassung.

1. Fällt man Lanthanhydroxyd aus einer Chloridlösung mit einer starken Base, so erhält man sogleich eine kolloidale Fällung von folgender Zusammensetzung:

$$La(OH)_{3-x}Cl_x.$$

x nimmt mit abnehmender Chlorid- und mit steigender Hydroxylionenkonzentration ab. Man erhält selbst mit einer ganz geringfügigen Basenmenge eine Fällung in Form einer Opalescenz. Lösliche basische Ionen, z. B. $LaOH^{++}$, scheinen deshalb nicht gebildet zu werden.

Bei allmählichem Basenzusatz zeigt der p_H-Wert einen Wendepunkt an, schon vor Zusatz von 3 Äquivalenten Base in Übereinstimmung damit, daß die Fällung chlorhaltig ist. Bei diesem Wendepunkt ist die Ausfällung des Lanthans beendet. Die Fällung flockt beim Überschreiten des Wendepunktes aus. Das frisch gefällte Lanthanhydroxyd besitzt kein wohldefiniertes Löslichkeitsprodukt, da es chlorhaltig ist.

Man findet für das frisch gefällte Lanthanhydroxyd durchschnittlich:

$$-\log L_{La(OH)_3} = p'_{La(OH)_3} = 18{,}93 \text{ bei } 18^0.$$

2. Das ausgefällte Lanthanhydroxyd wird mit der Zeit unlöslicher. Diese Alterung scheint bei gewöhnlicher Temperatur nach etwa einer Woche beendet zu sein. Die Alterung ist verbunden mit einer Abgabe des mitgefällten Chlors. Für das gealterte Lanthanhydroxyd findet man ein wohldefiniertes Löslichkeitsprodukt

$$-\log L_{La(OH)_3} = p_{La(OH)_3} = 20{,}98 \text{ bei } 18^0.$$

Eine ähnliche Löslichkeit besitzt das bei 950° geglühte Lanthanoxyd.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Prof. Dr. Niels Bjerrum, der mir Gelegenheit gegeben hat, diese Arbeit auszuführen, und dessen Rat- und Vorschläge ihrer endgültigen Form zugrunde liegen, meinen besten Dank aussprechen.

Kopenhagen, *Chemisches Laboratorium der Kgl. Veterinär- und landwirtschaftlichen Hochschule, November 1926.*

Bei der Redaktion eingegangen am 27. November 1926.

Die Kristallstruktur des Calciumsilicids $CaSi_2$.

Von J. Böhm und O. Hassel.

Mit 2 Figuren im Text.

Das von F. Wöhler 1863 entdeckte Calciumsilicid $CaSi_2$ bildet beim Kristallisieren aus der Schmelze sechsseitige hexagonale Tafeln von bleigrauer Farbe und lebhaftem Metallglanz. Auch die elektrische Leitfähigkeit ist metallisch. Die Härte ist $3^1/_2$, die Dichte beträgt 2,456. Die Basis unterscheidet sich von den übrigen Flächen in ganz auffallender Weise. Abgesehen davon, daß die Kristalle nur parallel der Basis, und zwar in vollkommener Weise spaltbar sind, werden sie z. B. durch HCl lediglich auf der Basis angegriffen unter rascher Bildung eines weißen Überzuges von Siloxen $Si_6H_6O_3$ [1]), während andere Flächen völlig intakt und metallglänzend bleiben.[2]) Der Kristall wird dabei von der Basis aus in eine Siloxenpseudomorphose nach $CaSi_2$ umgewandelt, deren merkwürdigen Bau Kautsky und Herzberg l. c. näher untersucht haben. Sie besteht aus einzelnen überaus dünnen, sechsseitigen Lamellen, die „wie Papierblättchen zu einem Stoß geschichtet sind“. Auf das höchst merkwürdige Verhalten dieser „permutoiden“ Pseudomorphosen wird noch am Schluß der Arbeit zurückzukommen sein.

Die von uns untersuchten Kristalle waren von den Herren Kautsky und Thiele, die die zur Darstellung reinsten Calciumsilicids geeignetsten Versuchsbedingungen in einer größeren Versuchsreihe ermittelt hatten, nach dem Goldschmidt'schen Verfahren durch Zusammenschmelzen von reinstem Si und CaO mit geeigneten Flußmitteln bei 1300° dargestellt worden. Unter dem im oberen Teil der Schmelze befindlichen Regulus sammelten sich oft gut ausgebildete Kristalle von einigen Millimetern Größe an, die aus reinem $CaSi_2$ bestanden. Sie hatten die Form von etwa 2 mm dicken, regelmäßig sechsseitigen Tafeln, die von einer grauen Kruste bedeckt

[1]) Für einen Handversuch genügt es, starke HCl zu verwenden, wobei sich ein gelber Überzug von Silicon bildet.

[2]) Kautsky u. Herzberg, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **147** (1925), 81 und Kautsky, *Z. Elektrochem.* **32** (1926), 350.

waren. Beim Spalten trat die Basis in spiegelnden Sechsecken hervor, deren Winkel 120° beträgt. Eine Laueaufnahme senkrecht zur Basis lieferte ein Interferenzmuster von dreizähliger Symmetrie.

Zur Bestimmung der Elementarzelle wurden zunächst drei Drehdiagramme aufgenommen, die ersten zwei, indem der Kristall um zwei in der Basisebene gelegenen Richtungen, die Kante und kleine Diagonale des Sechsecks gedreht wurde. Diese beiden Richtungen bildeten einen Winkel von 30° miteinander. Die dritte Drehaufnahme wurde um die Basisnormale aufgenommen. Die Vermessung der Schichtlinienabstände, sowie die daraus nach der POLANYI'schen Gleichung gewonnenen Identitätsabstände sind in der Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

1. Drehdiagramm um die Sechseckkante in der Basisfläche.
$2r = 6{,}80$ cm. Fe-Strahlung $\lambda = 1{,}93$ Å.

n	$2e$	cotg μ	cos μ	I	
1	3,92	0,577	0,500	3,86	

2. Drehdiagramm um die kleine Sechseckdiagonale in der Basisebene. Radius der Kamera und Wellenlänge wie oben.

1	2,03	0,299	0,287	6,73	I im Mittel = 6,72
2	4,80	0,707	0,577	6,70	

3. Drehdiagramm um die Basisnormale. Radius und Wellenlänge vgl. oben.

1	0,43	0,0633	0,0631	30,5	I im Mittel = 30,6
4	1,77	0,260	0,252	30,6	
7	3,35	0,493	0,442	30,6	
8	3,95	0,581	0,502	30,7	

Man ersieht aus der Tabelle, daß die beiden Perioden der Basis sich wie 1 : 1,74 verhalten, also sehr angenähert wie $1 : \sqrt{3}$. Es ist dies eine sehr starke Stütze für die Annahme einer trigonalen oder hexagonalen Struktur. Es zeigt sich auch sofort, daß sich das Diagramm um die Plättchennormale unter dieser Voraussetzung ohne Schwierigkeit auswerten läßt. Bei den anderen Diagrammen liegt die Sache nicht so günstig, da die große Periode von 30,6 Å. bewirkt, daß die auf diese Richtung bezogenen Indices für den $\sin \vartheta/2$-Wert relativ wenig ausmachen. Wir begnügen uns an dieser Stelle deshalb im wesentlichen mit der Wiedergabe der Indicierung des ersten Diagrammes (Tab. 2).

Tabelle 2.

Auswertung des Diagrammes um [001], die Plättchennormale.

2e in cm	$\vartheta/2$	sin $\vartheta/2$	sin $\vartheta/2$ ber.	Orthohex. Ind.	Rhomb. Ind.	Int.
			a) Äquator:			
6,47	27° 12′	0,457	0,450	β 310	β $1\bar{1}0$	schw.
7,18	30 6	0,502	0,500	310	$1\bar{1}0$	st.
12,34	52	0,788	0,786	β 600	β $\bar{2}11$	schw.
14,28	60	0,866	0,865	600	$\bar{2}11$	st.
15,50	65 18	0,909	0,909	620	$2\bar{2}0$	mst.
			b) Erste Schichtlinie:			
4,08	17 18	0,297	0,290	201	100	schw.
8,42	35 39	0,583	0,578	401	111	schw.
11,88	50	0,766	0,764	511	$2\bar{1}0$	schw.
			c) Vierte Schichtlinie:			
4,12	18 40	0,320	0,316	204	211	mst.
8,57	36 20	0,592	0,591	404	220	mst.
12,13	50 49	0,775	0,775	514	310	mst.
			d) Siebente Schichtlinie:			
4,21	21 30	0,367	0,364	207	322	st.
8,93	38 20	0,620	0,617	407	331	st.
12,76	52 50	0,797	0,795	517	421	st.
			e) Achte Schichtlinie:			
4,25	22 45	0,386	0,384	208	332	mst.
9,08	39 5	0,631	0,629	408	422	mst.
13,08	53 35	0,805	0,804	518	431	mst.

Die orthohexagonale quadratische Form lautet mit den oben aus den Schichtlinienvermessungen gewonnenen Achsen:

$$\sin^2 \vartheta/2 = 0{,}0208\,(h^2 + 3k^2) + 0{,}000998\,l^2.$$

Wie aus der Tab. 2 folgt, können aber sämtliche beobachteten Interferenzen aus der entsprechenden trigonalen (rhomboedrischen) quadratischen Form:

$$\sin^2 \vartheta/2 = 0{,}0833\,(h^2 + k^2 + l^2) - 0{,}0803\,(hk + kl + lh)$$

abgeleitet werden. Die Rhomboederbedingung ist erfüllt, es liegt unserer Struktur ein rhomboedrisches Bravais-Gitter zugrunde. Die Rhomboederkante berechnet sich zu 10,4 Å. und der Kantenwinkel des Elementarrhomboeders zu 21° 30′. Da die Dichte der Kristalle gleich 2,456 gefunden wurde, berechnet sich für die Zahl der Moleküle $CaSi_2$ im orthohexagonalen Elementarkörper:

$$n = \frac{3{,}86 \cdot 6.72 \cdot 30{,}6 \cdot 2{,}456}{96{,}2 \cdot 1{,}65} = 12{,}05\,,$$

also 12. Ins Grundrhomboeder kommen also zwei Molekeln.[1])

Um die Lokalisierung der entsprechenden Atome in der Elementarzelle durchführen zu können, braucht man die Interferenzen, die von der Basis herrühren. Diese müssen am Äquator beider Diagramme um Richtungen dieser Ebene zu finden sein, und in der Tat findet man durch Vergleich dieser beiden Aufnahmen sofort, daß diese Ebene nur in 6., 12., 18. usw. Ordnung auftritt. Die rhomboedrische Translationsgruppe fordert an sich nur die Auslöschung bis auf die 3., 6., 9. usw. Ordnung. In bezug auf das Rhomboeder tritt die Basis also nur in geraden Ordnungen auf. Die den beiden erwähnten Diagrammen gemeinsamen Basisreflexionen nebst ihren Intensitäten finden sich in der Tab. 3.

Tabelle 3.

Basisreflexionen am Äquator.

$2c$	$\vartheta/2$	sin $\vartheta/2$	sin $\vartheta/2$ ber.	Ind.	Intens.
1. Diagramm um die orthohexagonale Richtung [010].					
2,59	10° 57′	0,190	0,189	006	s. schw.
5,26	22 6	0,376	0,378	00 12	st.
8,17	34 27	0,566	0,568	00 18	mst.
?					
16,89	71 6	0,946	0,946	00 30	st.
2. Diagramm um die orthohexagonale Richtung [100].					
2,59	10 57	0,190	0,189	006	s. schw.
5,27	22 9	0,377	0,378	00 12	st.
8,17	34 27	0,566	0,568	00 18	mst.
?					
16,88	71	0,946	0,946	00 30	st.

[1]) Für die kurze Periode der Basisebene folgt aus der direkten Bestimmung der Wert 3,86 Å, aus der längeren Periode von 6,715 der Wert 3,877. Im Mittel also 3,87 Å.

Die Größe der Periode senkrecht zur Basisebene wurde durch eine Spektralaufnahme mit Cu-Strahlung und nach dem Fokusierungsprinzip an dieser Ebene kontrolliert. Da der Radius der Kamera 58,77 mm betrug, ergibt sich aus dem vermessenen Abstand der α-Reflexionen (0 0 18) und (0 0 30) von 19,25 mm eine Differenz ihrer $\vartheta/2$-Werte von 9° 23′, während die Berechnung aus der Periode 30,60 Å 9° 21′ ergibt. Für die Reflexionen (0 0 12) und (0 0 30) war der Abstand am Film 64,35 mm, und es folgt für die Differenz der $\vartheta/2$-Werte 31° 22′, während aus der Periode von 30,60 Å. diese Differenz sich zu 31° 24,5′ berechnet.

Im Besitz dieser Daten können wir nun eine enge Auswahl zwischen den sonst zur Verfügung stehenden rhomboedrischen Raumgruppen treffen. Nach NIGGLI[1]) tritt die Basis nur in den Raumgruppen C_{3v}^6 und D_{3d}^6 notwendig nur in ungerader Ordnung auf, in den Gruppen C_{3i}^2, D_3^7 und D_{3d}^5 könnten durch einen „Zufall" dieselben Auslöschungen hervorgebracht werden. Was nun die Raumgruppe D_{3d}^6 betrifft, so kämen die Ca-Atome dort entweder in die Punktlagen [(000)] und [$(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$] oder in [$(\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4})$] und [$(\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4})$], die Si-Atome in [$(u\,u\,u)$], [$(\bar{u}\,\bar{u}\,\bar{u})$], [$(\frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}+u, \frac{1}{2}+u)$], [$(\frac{1}{2}-u, \frac{1}{2}-u, \frac{1}{2}-u)$]. In diesem Falle müßte die (rhomboedrische) [111]-Periode halbiert erscheinen. Da dies nicht der Fall ist, scheidet die Gruppe D_{3d}^6 aus. Die Raumgruppe C_{3v}^6 hat außer der zweizähligen Punktlage [$(u\,u\,u)$] [$(u+\frac{1}{2}, u+\frac{1}{2}, u+\frac{1}{2})$] nur eine sechszählige Lage. Die Struktur wäre hier „raumzentriert" in Widerspruch mit den beobachteten Interferenzen. Auch C_{3v}^6 scheidet deshalb aus. Die Raumgruppen C_{3i}^2, D_3^7 und D_{3d}^5 besitzen alle die zwei einzähligen Lagen [(000)] und [$(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$] und die zweizählige [$(u\,u\,u)$], [$(\bar{u}\,\bar{u}\,\bar{u})$], außerdem je zwei dreizählige Lagen. Es wird also nicht möglich, in der Struktur des $CaSi_2$ sowohl alle Ca-Atome wie alle Si-Atome gleichwertig anzunehmen. Indem wir zunächst annehmen, daß die beiden Ca-Atome ungleichwertig sind, müssen sie in die Lagen [[000]] und [$(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$] gebracht werden, für die Si-Atome folgen alsdann die Lagen [$(u\,u\,u)$], [$(\bar{u}\,\bar{u}\,\bar{u})$], [$(v\,v\,v)$] und [$(\bar{v}\,\bar{v}\,\bar{v})$]. Die Forderung der Auslöschung ungleicher Ordnungen der Basisreflexion ist für die Ca-Atome damit erfüllt, für die Si-Atome folgt aber die Zusatzbedingung:

$$\cos 6\pi n u = -\cos 6\pi n v \quad (n = 1,\ 3,\ 5,\ 7\ldots).$$

Es folgt entweder: $v = u + \frac{1}{2}$ oder $v = u + \frac{1}{6}$. Im ersten Fall kommt man wieder auf die Struktur, welche aus D_{3d}^6 folgen würde und mit den Röntgenogrammen in Widerspruch ist; im zweiten Fall kann man mit Hilfe der Intensitäten der gefundenen Basisreflexionen den Parameter u berechnen und kommt dabei (vgl. weiter unten) auf den Wert $u = 0{,}067$ oder auf den Wert $u = 0{,}100$. Mit $u = 0{,}067$ berechnet sich die Intensität der Reflexionen des Diagrammes um [111] (rhomboedrisch indiziert):

---

[1]) P. NIGGLI, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums. Leipzig 1919, S. 497ff.

Für den Äquator: proportional $(2\,\mathrm{Ca} + 4\,\mathrm{Si})_2^2$,
„ die 1. Schichtlinie proportional $4\,\mathrm{Si}\,(\cos 24^0\,7' + \cos 84^0\,7')^2$,
„ „ 2. „ „ $(2\,\mathrm{Ca} + 2\,\mathrm{Si}\,(\cos 48^0\,14' - \cos 11^0\,46'))^2$,
„ „ 3. „ „ Null
„ „ 4. „ „ $(2\,\mathrm{Ca} + 2\,\mathrm{Si}\,(-\cos 83^0\,22' + \cos 23^0\,3'))^2$,
„ „ 5. „ „ $4\,\mathrm{Si}^2\,(-\cos 59^0\,25' + \cos 60^0\,35')^2$,
„ „ 6. „ „ $(2\,\mathrm{Ca} - 4\,\mathrm{Si}\cos 35^0\,18')^2$.

Wie man sieht, ist die Intensität der dritten Schichtlinie exakt gleich Null, während diejenige der fünften und sechsten Schichtlinie sehr angenähert gleich Null werden. In der Tat sind weder Interferenzen der dritten, noch solche der fünften oder sechsten Schichtlinie beobachtet worden. Leider kommt aber die Intensität der Reflexionen der zweiten Schichtlinie mit einem beträchtlichen Betrage heraus, während solche Reflexionen nicht beobachtet wurden. Obwohl also diese Struktur in gewissen Zügen Ähnlichkeit mit der tatsächlichen haben mag, kann sie diese nicht sein. Versucht man den Parameterwert $u = 0{,}100$ einzusetzen, so ist das Ergebnis entschieden ungünstiger, indem wieder die Reflexionen mit $h + k + l = 2$ mit bedeutender Intensität herauskommen, und außerdem noch für $h + k + l = 5$ dasselbe gilt. Wir werden also die Annahme, daß die zwei Ca-Atome ungleichwertig sind, fallen lassen, und diese Atome in die Lagen $[(c\,c\,c)]$ und $[(\bar{c}\,\bar{c}\,\bar{c})]$ bringen müssen. Versucht man für die Si-Atome die Kombination einer einzähligen mit einer dreizähligen Lage, wovon es in den drei Raumgruppen im ganzen 8 Möglichkeiten gibt, so zeigt es sich bald, daß es nicht möglich ist, in dieser Weise die beobachtete Intensitätsverteilung der Basisreflexionen wiederzugeben, nicht einmal die Auslöschung der ungeraden Ordnungen.

Als letzte Möglichkeit bleibt uns nur noch die Kombination dreier zweizähliger Lagen übrig, es liegen also die Ca-Atome in:

$$[(c\,c\,c)] \quad \text{und} \quad [(\bar{c}\,\bar{c}\,\bar{c})],$$

die Si-Atome in

$$[(u\,u\,u)] \quad \text{und} \quad [(\bar{u}\,\bar{u}\,\bar{u})] \quad \text{in} \quad [(v\,v\,v)] \quad \text{und} \quad [(\bar{v}\,\bar{v}\,\bar{v})].$$

Den Wert c müssen wir so bestimmen, daß die ungeraden Ordnungen der Basis ausgelöscht werden, d. h. es muß c gleich $\frac{1}{12}$ oder $\frac{1}{4}$ sein. Für die Si-Atome folgt in gleicher Weise (vgl. oben) $v = u + \frac{1}{2}$ oder $v = u + \frac{1}{6}$. Die Kombination $c = \frac{1}{4}$, $v - u = \frac{1}{2}$ führt auf die Struktur der Raumgruppe $D_{3\,d}^6$, ist also unmöglich.

Es zeigt sich aber, daß auch die Annahme $c = \frac{1}{4}$, $v - u = \frac{1}{6}$ in keiner Weise gestattet, die kleine Intensität der $h + k + l = 2$ ergebende Reflexe zu erklären. Es bleiben uns somit nur die beiden Möglichkeiten mit $c = \frac{1}{12}$ übrig. $c = \frac{1}{12}$ und $v - u = \frac{1}{2}$ ergibt aber für $h + k + l = 5$ und für $h + k + l = 7$ dieselbe Strukturamplitude, nämlich $-\sqrt{3}\,\mathrm{Ca}$ in deutlichem Widerspruch mit dem Diagramm. Als einzige Möglichkeit bleiben uns also schließlich die Koordinatenwerte:

$$\mathrm{Ca\ in}\ [(\tfrac{1}{12}\ \tfrac{1}{12}\ \tfrac{1}{12})]\ \text{und}\ [(\tfrac{7}{12}\ \tfrac{7}{12}\ \tfrac{7}{12})],$$

$$\mathrm{Si\ in}\ [(u\,u\,u)]\ \text{und}\ [(\bar{u}\,\bar{u}\,\bar{u})]\ \text{in}\ [(u + \tfrac{1}{6},\ u + \tfrac{1}{6},\ u + \tfrac{1}{6})]\ \text{und}$$

$$[(\tfrac{5}{6} - u,\ \tfrac{5}{6} - u,\ \tfrac{5}{6} - u)],$$

wobei der Parameter u noch zu bestimmen ist.

Die Strukturamplitude für diese Anordnung lautet:

$$\mathrm{S} = 2\,\mathrm{Ca}\cos\pi\frac{h + k + l}{6} +$$

$$2\,\mathrm{Si}\left(\cos 2\pi(h + k + l)\,u + \cos 2\pi(h + k + l)(u + {}^{1}/_{6})\right).$$

Setzen wir das Streuungsvermögen des Ca gleich 20, das des Si gleich 14, so wird für $h + k + l = 2$ die Amplitude:

$$20 + 14(\cos 4\pi u - \sqrt{3}\sin 4\pi u).$$

Soll dieser Ausdruck sehr klein werden, so muß u etwas kleiner als 0,20 oder von 0,22 bis 0,24 gewählt werden.

Für $h + k + l = 5$ wird die Amplitude entsprechend:

$$-\sqrt{3}\cdot 20 + 14\ (3\cos 10\pi u + \sqrt{3}\sin 10\pi u).$$

Dieser Ausdruck ist durch die Annahmen $u = 0{,}18 - 0{,}19$ oder größer als 0,22 klein zu machen. Endlich gilt für $h + k + l = 6$ die Amplitude: $\quad -40 + 56\cos 12\pi u.$

Dieser Ausdruck wird durch die Wahl $u = 0{,}188$ exakt gleich Null.

Man sieht also, daß ein Parameterwert von rund 0,185 für $h + k + l = 2$, 5 und 6 die Intensität sehr klein macht, für $h + k + l = 3$ und 9 wird die Intensität unabhängig vom Parameter exakt Null. Hiermit sind alle beobachteten Auslöschungen gedeutet, es gilt nunmehr, den genauen Wert so zu bestimmen, daß eine möglichst gute Übereinstimmung mit den gefundenen Intensitäten der Basisreflexionen erzielt wird, und zu sehen, ob dadurch der allgemeine Verlauf der Intensitäten für $h + k + l = 0$, 1, 4, 7, 8 richtig wiedergegeben wird. Indem wir die Intensität einer Reflexion

proportional dem Quadrat der Amplitude S, proportional dem die Richtungsabhängigkeit Rechnung tragenden Ausdruck $\frac{1+\cos^2\vartheta}{\cos\vartheta/2}$ und umgekehrt proportional dem Lorentzfaktor L setzen, bekommt man für die $2n$te Ordnung der Basis die Intensität proportional:

$$(40\cos n\pi + 28(\cos 12\pi n u + \cos 12\pi n(u+\tfrac{1}{6}))^2,$$

oder: $(40\cos n\pi + 56\cos 12\pi n u)^2$. In der Tabelle 4 sind die in dieser Weise berechneten Intensitäten für $n = 1, 2, 3, 4, 5$ und mit verschiedenen u-Werten zusammengestellt.

Tabelle 4.

Intensität für $n =$	1	2	3	4	5
$u = 0{,}175$	34	300	1	33	32
$u = 0{,}180$	16	208	20	3	125
$u = 0{,}182$	9	163	37	0	178
$u = 0{,}184$	4	128	57	1	183
$u = 0{,}186$	1	97	80	2	158
$u = 0{,}190$	4	36	121	1	5

Die übereinstimmend aus den beiden Diagrammen um [100] und [010] (orthohex.) gewonnenen Intensitäten möchten wir zahlenmäßig schätzungsweise etwa durch das Verhältnis 5 : 100 : 30 : 0 : 90 wiedergeben. Will man die oben in Tab. 4 gegebenen Intensitäten möglichst damit in Einklang bringen, muß man den Parameter gleich 0,183 wählen, es folgt dann nämlich das Intensitätsverhältnis 4 : 100 : 32 : 0 : 123.

Endlich wollen wir untersuchen, wie man für die einzelnen Schichtlinien des Diagrammes um [111][1]) mit diesem Parameterwert die gefundenen Intensitäten zu erklären vermag. Die Quadrate der Strukturamplituden werden mit Ca = 20, Si = 14:

für $h+k+l =$	0	1	2	3	4	5
	9216	875	54	0	1806	137

für $h+k+l =$	6	7	8	9
	33	3733	1521	0

Für das Diagramm um [111] ist charakteristisch, daß die Interferenzen, welche auf einer und derselben Schichtlinie gelegen

[1]) Rhomboedrisch gerechnet.

sind, praktisch dieselbe Intensität aufweisen. So fehlen Interferenzen völlig auf der zweiten, dritten, fünften, sechsten und neunten Schichtlinie, und die Reihenfolge der Intensitäten der

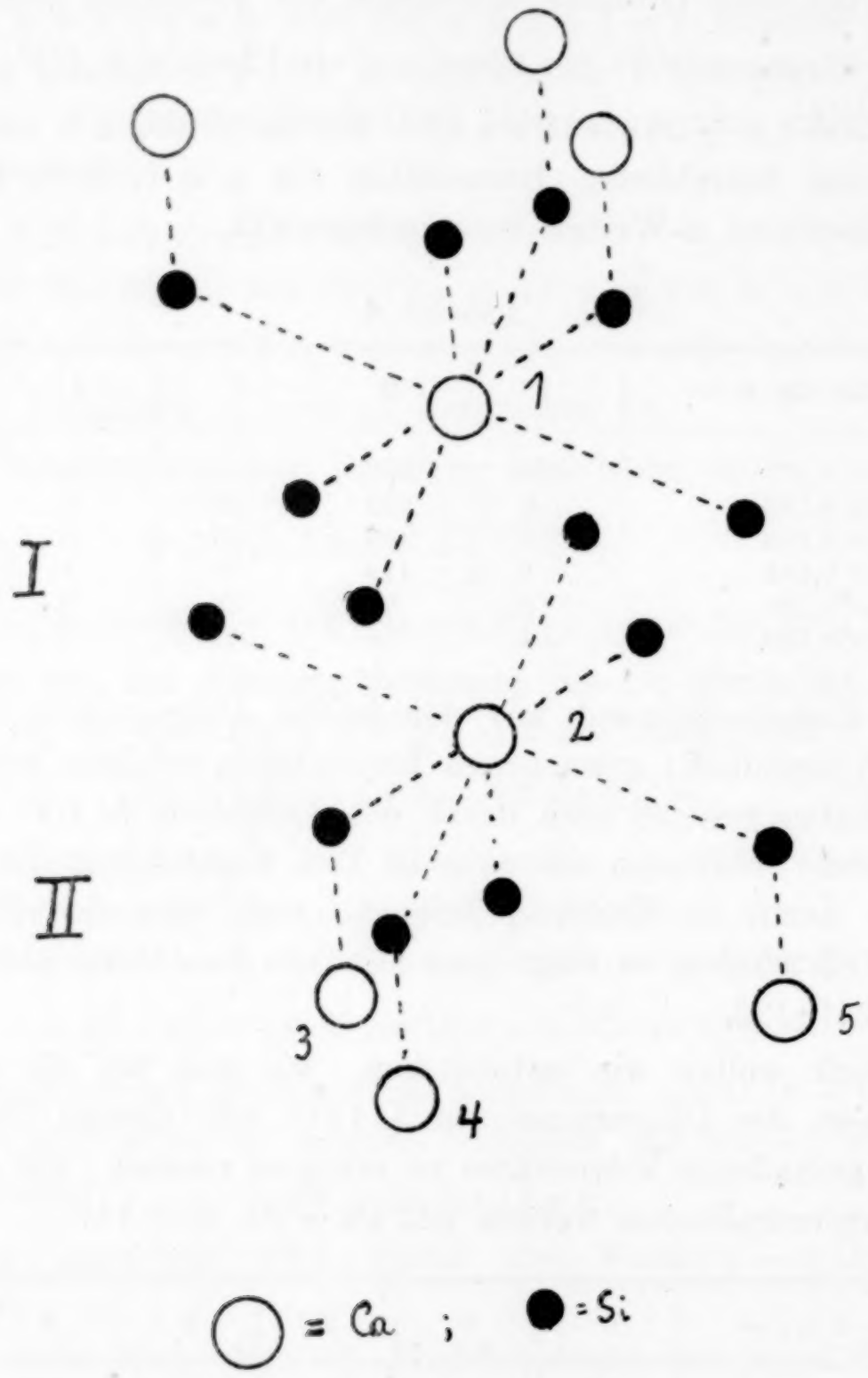


Fig. 1.

übrigen Schichtlinien ist die folgende: Am stärksten sind die Interferenzen am Äquator, dann kommen die der 7., die der 8. und 4. sind fast gleich stark, endlich folgen diejenigen der ersten Schichtlinie. Wie man sieht, ist die Reihenfolge dieselbe, die man für die Strukturintensitäten berechnet.

Alle Ca-Atome des Gitters sind gleichwertig, also in derselben Weise von anderen Atomen umgeben. Die zwei derselben, welche auf einer Geraden [111] senkrecht untereinander liegen, sind in der Fig. 1 mit den Zahlen 1 und 2 bezeichnet. Wie man sieht, liegen symmetrisch und in demselben Abstand 6 Si-Atome als nächste Nachbaren um jedes Ca-Atom herum. Drei liegen in der (111)-Ebene $30{,}6 \cdot 0{,}067 = 2{,}05$ Å, über dem Ca ein gleichseitiges Dreieck bildend, die drei anderen in einer (111)-Ebene 2,05 Å unter dem Ca ein kongruentes, aber um 180° gegen das erste gedrehtes Dreieck bildend. Der Abstand eines dieser Si-Atome zu dem Ca beträgt $\sqrt{2{,}05^2 + (3{,}85/3)^2} = 3{,}02$ Å. Man bemerkt aber, daß außer diesen sechs Si noch ein siebentes senkrecht über (oder unter) dem Ca mit einem Abstand gleich $0{,}1 \cdot 30{,}6 = 3{,}06$ gelegen ist, also praktisch gleich weit entfernt wie die sechs anderen.

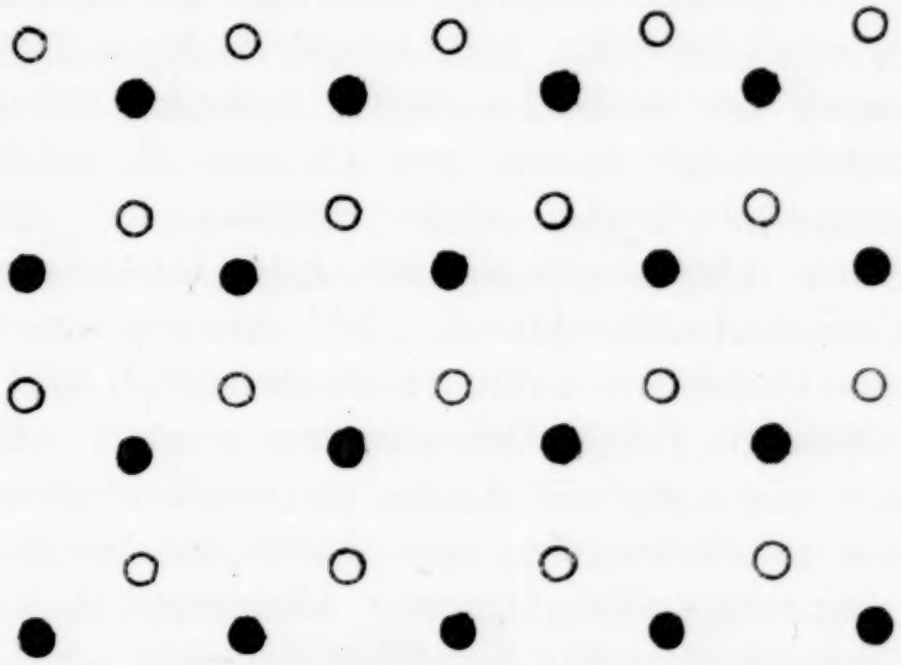


Fig. 2.

Da nun das untere Si-Dreieck von 1 und das obere von 2 einen Abstand von $30{,}6 : 6 - 2 \cdot 2{,}05 = 1$ Å haben und immer um 180° gegeneinander gedreht sind, folgt zwischen diesen beiden Ca-Atomen eine durch das ganze Gitter sich erstreckende doppelte Schicht von Si-Atomen, wie sie in der Fig. 2 gezeichnet ist (die höherliegenden Si als leere Kreise, die tieferliegenden als gefüllte Kreise gezeichnet). Der Abstand des Ca-Atoms 1 z. B. zu einem Si des oberen Dreiecks von 2 berechnet sich zu 3,79 Å. Es erscheint deshalb möglich, daß die Basisspaltbarkeit durch ein Auseinanderfallen dieser Si-„Doppeltschicht“ in zwei Einzelschichten bedingt ist. Gewiß kommt, der Ungleichwertigkeit der Si-Atome

entsprechend, eine zweite, allerdings ganz entsprechend gebaute „Doppelschicht“ II von Si-Atomen im Gitter vor, z. B. zwischen dem Ca-Atom 2 und den Ca-Atomen 3, 4 und 5. Hier eine analoge Spaltbarkeit anzunehmen, erscheint indessen mehr gezwungen, da dies die Abtrennung jedes Si von einem im Abstand 3,06 Å über (oder unter) demselben gelegenen Ca-Atom bedeuten würde.

Das gefundene Gitter kennzeichnet sich durch die Atomschwerpunktslagen weder als ein Molekülgitter, noch als ein eigentliches Ionengitter. Die Ähnlichkeit mit den sogenannten „Schichtengittern“ ist auffallend[1]), es muß aber zugegeben werden, daß die große Nähe der beiden mit Si-Atomen belegten Ebenen (der vertikale Abstand ist nur 1 Å) eigenartig erscheint. Über eine etwaige Ionisierung läßt sich kaum etwas Sicheres sagen. An Hand der Überlegungen von V. M. Goldschmidt[2]) kann man den Befund von Owen und Preston, daß im $SiMg_2$ der Abstand Si–Mg = 2,76 Å beträgt, zur Berechnung des Abstandes Si–Ca benutzen, indem man zu 2,76 die Differenz der Radien von Ca und Mg addiert. Nach V. M. Goldschmidt beträgt diese Differenz für die zweifach positiven Ionen 1,06 – 0,78 = 0,28 (Å). Man bekommt also für den Abstand Ca–Si 3,04 Å. Der Abstand ist in unserem Gitter für die beiden Arten von Si-Atomen gleich 3,02 bzw. 3,06, im Mittel also eben gleich 3,04 gefunden worden. Man könnte daher geneigt sein, die Ca-Atome als zweifach ionisiert anzunehmen, zum mindesten die eine Hälfte der Si-Atome müßte dann auch (negative) Ladung tragen. Allerdings ist diese Berechnung des Abstandes wegen der Verschiedenheit der Strukturen ziemlich unsicher.

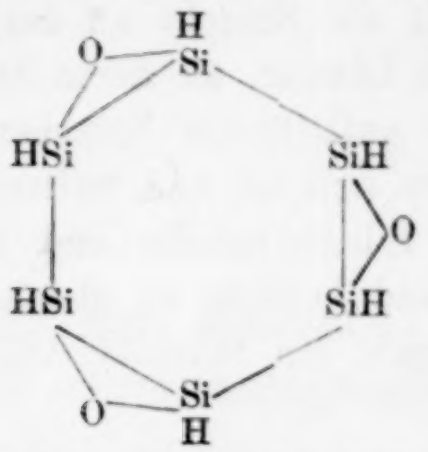
Kautsky und Herzberg haben bereits auf die Möglichkeit eines strukturellen Zusammenhangs zwischen der Kristallstruktur des $CaSi_2$ und der daraus entstehenden Siloxenpseudomorphose hingewiesen. Im Siloxen $Si_6H_6O_3$ muß nämlich auf Grund seines

---

[1]) Vgl. F. Hund, *Z. f. Phys.* **34** (1925), 833.

[2]) V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII, Oslo (1926).

chemischen Verhaltens ein Sechsring von Siliciumatomen



angenommen werden.[1]) Die im $CaSi_2$-Kristall vorgebildeten Schichten von Si-6-Ringen würden dann bei der Umwandlung in Siloxen lamellenweise abgehoben werden. Nach KAUTSKY und HERZBERG spricht nun eine Reihe von Tatsachen dafür, daß die Lamellen einen quasi-kristallinen[2]) Feinbau zeigen: Doppelbrechung, Pleochroismus[3]) und Polarisation des von den Lamellen emittierten Fluorescenz- und Chemiluminiscenzlichtes.[4]) Das überaus große Adsorptionsvermögen[5]), die Fähigkeit, in festem Zustand mit Gasen momentan und quantitativ durchzureagieren, deuten ferner darauf hin, daß die Lamellen, deren Dicke bis zu 1 μ heruntergeht, aus noch viel dünneren Elementarlamellen zusammengesetzt sind. Schließlich muß angenommen werden, daß die Elementarlamellen in sich eine besonders hohe Kohäsion haben: Man ersieht das aus der Beibehaltung der Form des ursprünglichen $CaSi_2$-Kristalls durch eine vielgliedrige Reihe von chemischen Umsetzungen, aus der Art und Weise des Hineindiffundierens von gefärbten Stoffen und des Fortschreitens von Reaktionen von Siloxenblättchen mit Metallsalzlösungen. Diese Prozesse schreiten nicht wie beim $CaSi_2$ normal zur Blättchenebene vor, sondern sie dringen vom Rande der Blättchen gegen die Mitte hin vor, während in Richtung der Blättchennormale anscheinend gar kein Eindringen stattfindet. KAUTSKY und HERZBERG schließen daraus, daß die Pseudomorphosen aus Elementarlamellen aufgebaut sind, die aus ein bis zwei Molekül-

[1]) KAUTSKY u. HERZBERG, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **139** (1924), 188.

[2]) Bei einer Aufnahme nach DEBYE u. SCHERRER lieferten sie keine Kristallinterferenzen.

[3]) Die Möglichkeit sogenannter Stäbchendoppelbrechung ist von KAUTSKY durch besondere Versuche ausgeschlossen worden.

[4]) KAUTSKY u. ZOCHER, *Z. f. Physik* **9** (1922), 278.

[5]) KAUTSKY u. STILLE, Dissert. Berlin 1924; KAUTSKY u. BLINOFF, Dissert. Berlin 1927.

lagen netzförmig miteinander verbundener Siloxenringe bestehen. „Die Säure verwandelt die Schicht an der Basisfläche im Siloxen, Calciumionen gehen in Lösung, an deren Stelle Wasserstoff tritt. ... Die die Siliciumatome enthaltenen Netzebenen, die jetzt in Siloxen verwandelt sind, heben sich ab und weitere Säure dringt nun vom Rande her zwischen Siloxenlamelle und die freigelegte Calciumsilicidoberfläche ein und bewirkt in gleicher Weise ihre Umwandlung. In dieser Art geht ein Silicidkristall allmählich vollkommen in Siloxen über."

Nach dem vorliegenden Strukturvorschlag erscheint ein derartiger Mechanismus durchaus plausibel. KAUTSKY und HERZBERG haben nach Fällen analoger Pseudomorphosenbildung bei vorzüglich spaltbaren Kristallen gesucht und solche bei der Behandlung des Graphits mit oxydierenden Mitteln (Graphitsäurebildung) und bei der Behandlung von Biotit mit HNO_3 tatsächlich beobachtet.

Berlin-Dahlem, *Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.*

Oslo, *Chemisches Institut der Universität, November 1926.*

Bei der Redaktion eingegangen am 27. November 1926.

Die Molekularvolumina der Halogeno-pentammin-kobalti- und -chromihalogenide.

Von R. Klement.

Mit 2 Figuren im Text.

Trägt man die in einer kürzlich erschienenen Abhandlung von Ephraim und Schütz[1]) angegebenen Werte für die Molekularvolumina (M. V.) der Chloro- und Bromo-pentammin-kobaltihalogenide in ein Koordinatensystem ein, wie es der Fig. 1 entspricht, so ergeben sich einige Unstimmigkeiten. Z. B. hat das Bromo-pentammin-kobaltibromid ein kleineres M.V. als das Chloro-pentammin-kobaltibromid, und ferner ist das M. V. des Bromo-pentammin-kobaltijodids gleich dem des Chloro-pentammin-kobaltijodids. Das ist sehr wenig wahrscheinlich, da Brom ein größeres Atomvolumen (A. V.) als Chlor hat, und daher müßten auch die M. V. der Bromosalze größer sein als die der Chlorosalze. Diese Abweichungen der Ephraim und Schütz'schen Werte drücken sich auch darin aus, daß die von W. Biltz verallgemeinerte Gesetzmäßigkeit der „Linearbeziehung", die für viele Ammoniakate gültig ist, im Falle dieser Pentamminsalze weitgehend versagen sollte.

In der Arbeit von E. u. S. sind leider keine Analysendaten angegeben, so daß Zweifel bezüglich der Reinheit der gemessenen Substanzen auftauchen können. Im Laufe dieser vorliegenden Arbeit hat es sich wiederum gezeigt, daß sich nur durch häufiges Umkristallisieren, besonders der Bromide und Jodide, ein absolut analysenreines Präparat gewinnen läßt, mit dem allein eine gültige Dichtebestimmung ausgeführt werden kann.[2])

Nach den Untersuchungen von W. Biltz und E. Birk[3]) lassen sich die M. V. der Ammoniakate im allgemeinen als Summen der N. V. ihrer Bestandteile darstellen. Diesem einfachen Additivitätssatze folgen jedoch nicht alle Ammoniakate und zwar hauptsächlich

[1]) *Helv. Chim. Act.* **9** (1926), 629.

[2]) Siehe auch Anmerkung zu Birk, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **158** (1926), 111.

[3]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **127** (1923), 42; **134** (1924), 125; **153** (1926), 115.

nicht die Salze vom Luteotypus, wenn diese einwertige und kleine Anionen enthalten. Hier besteht vielmehr „Gleichräumigkeit“ mit den entsprechenden Derivaten desselben Zentralatoms in der zweiwertigen Stufe. Ziffernmäßig kann man das nach Biltz auch so ausdrücken, daß man sagt: das scheinbare Volumen des Anions im Ammoniakat vom Luteotypus beträgt nur $^2/_3$ seines N. V.

In einer jüngst erschienenen Veröffentlichung konnte Birk[1]) zeigen, daß beim Übergang von Hexammin-kobaltichlorid zu Chloropentammin-kobaltichlorid das scheinbare Volumen des komplex gebundenen Chlors gleich dem vollen N.V. wird, und daß die ionogen gebundenen Chloratome je $^2/_3$ des N.V. einnehmen. Geht man über das Dichloro-tetrammin-kobaltichlorid in der Reihe weiter zum Trichloro-triamminkobalt, so nehmen in diesem Salz alle drei komplex gebundenen Chloratome ihr volles N. V. ein, d. h. diese Verbindung folgt ganz dem von W. Biltz erweiterten Volumsatze. Bei diesem Übergang bleibt das Volumen des Ammoniaks nahezu konstant.

In der vorliegenden Abhandlung kann nun gezeigt werden, daß die von Birk für das Chloro-pentammin-kobaltichlorid gefundene Gesetzmäßigkeit ebenfalls in vollem Umfange für das entsprechende Bromid und Jodid, sowie für alle Bromo- und Jodo-pentammin-kobaltihalogenide gilt. Berechnet man aus dem gefundenen M.V. durch Subtraktion des A. V. des Co, des vollen N. V. des komplex gebundenen Halogens, sowie zweimal des Wertes $^2/_3$ des N. V. des ionogen gebundenen Halogens das scheinbare Volumen des Ammoniaks, so ergeben sich dafür die in Tabelle 1 angegebenen Werte. Diese liegen für die Chloride in der Größenordnung des N. V. des Ammoniaks. Die Zunahmen des M. V. des Ammoniaks beim Übergang von den Chloriden zu den Jodiden, die die Tabelle 1 zeigt,

Tabelle 1.

Ammoniakvolumina der Kobaltsalze.

	Chloride	Bromide	Jodide
$[Co(NH_3)_6]^{\cdots}$ [2]) . . .	19,4	20,9	23,7
$[Co(NH_3)_5Cl]^{\cdot\cdot}$ . . .	19,0[3])	20,4	23,5
$[Co(NH_3)_5Br]^{\cdot\cdot}$ . . .	18,6	20,1	23,4
$[Co(NH_3)_5J]^{\cdot\cdot}$	18,4	19,6	23,2

[1]) l. c.

[2]) Biltz und Birk, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **134** (1924), 125.

[3]) Birk, l. c. **158** (1926), 111.

ist bei allen Ammoniakat-halogeniden beobachtet worden, wie dies auch die Ammoniakvolumina der Hexammin-kobaltihalogenide zeigen, die in Tabelle 1 mitangeführt sind.[1]) Man erkennt aus dieser Zunahme einen Einfluß der ionogen gebundenen Anionen auf das Ammoniakvolumen: je größer das Volumen des Anions wird, desto größer wird auch das Volumen des Ammoniaks. Weiter ersieht man aus der Tabelle 1, daß das komplex gebundene Anion ebenfalls einen Einfluß auf den Raum des Ammoniaks ausübt, und zwar einen solchen, der dem der ionogen gebundenen Anionen entgegengesetzt ist. Je größer der Raum des komplex gebundenen Anions wird, desto kleiner wird das Volumen des Ammoniaks.

Es ist also ein deutlicher Einfluß auf die Volumverhältnisse des Ammoniaks in Ammoniakaten von seiten der Anionen festzustellen, sowohl der komplex gebundenen wie der ionogen gebundenen. Über die zahlenmäßige Größe dieses Einflusses läßt sich aber bei dem verhältnismäßig geringen Beobachtungsmaterial noch nichts Endgültiges aussagen.

Für die Chloro- und Bromo-pentammin-chromihalogenide gilt, wie zu erwarten ist, in allen Punkten das gleiche wie für die Kobaltiverbindungen, und es braucht daher hier nur auf die Tabelle 2 verwiesen zu werden.

Tabelle 2.

Ammoniakvolumina der Chromisalze.

	Chloride	Bromide
$[Cr(NH_3)_6]^{\cdots}$ [2])	20,3	22,8
$[Cr(NH_3)_5Cl]^{\cdot\cdot}$ . . .	19,6	21,3
$[Cr(NH_3)_5Br]^{\cdot\cdot}$ . . .	19,5	21,1

Sowohl bei den Chromi- wie bei den Kobaltiverbindungen ist noch zu bemerken, daß das scheinbare Volumen des Ammoniaks in den Pentamminsalzen kleiner ist, als in den entsprechenden Hexamminverbindungen.

In Fig. 1 sind die M. V. der untersuchten Verbindungen graphisch aufgetragen; als Abszissen sind die Volumina der Kaliumhalogenide eingetragen, als Ordinaten die Räume der Halogenopentammine mit variierendem Anion. Ein ähnliches Bild gibt für die Kobaltverbindungen die Fig. 2, wo das komplex gebundene

[1]) Siehe auch W. Biltz, Zur Kenntnis des Volumgesetzes der festen Stoffe, Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Math.-phys. Kl., Sitzung v. 16. Juli 1926.

[2]) Biltz und Birk, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **134** (1924), 125.

Halogen variiert ist. Die Linearbeziehung ist nur in zwei Fällen streng erfüllt; gröbere Unstimmigkeiten zeigen sich jedoch nicht mehr.

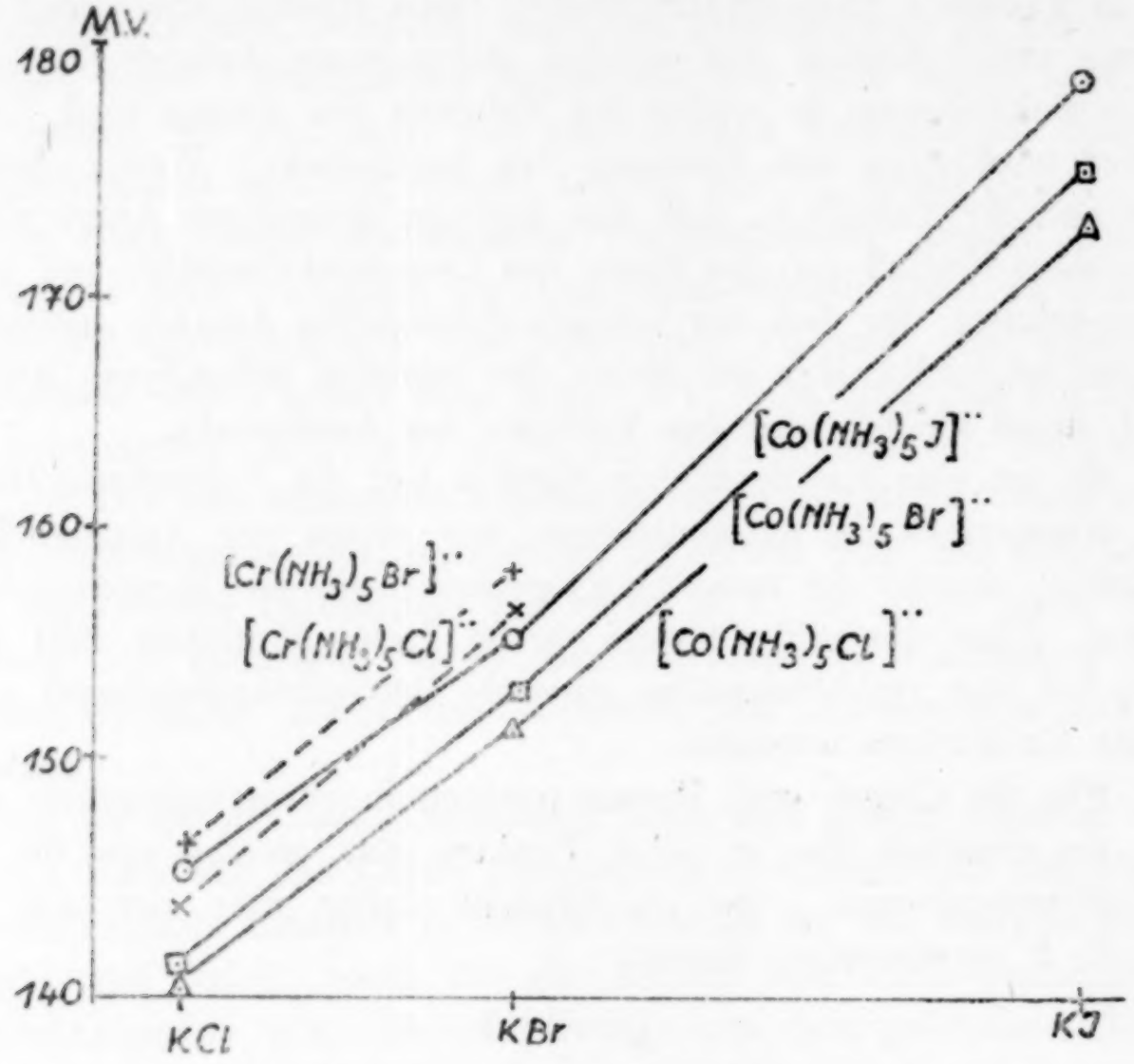


Fig. 1.

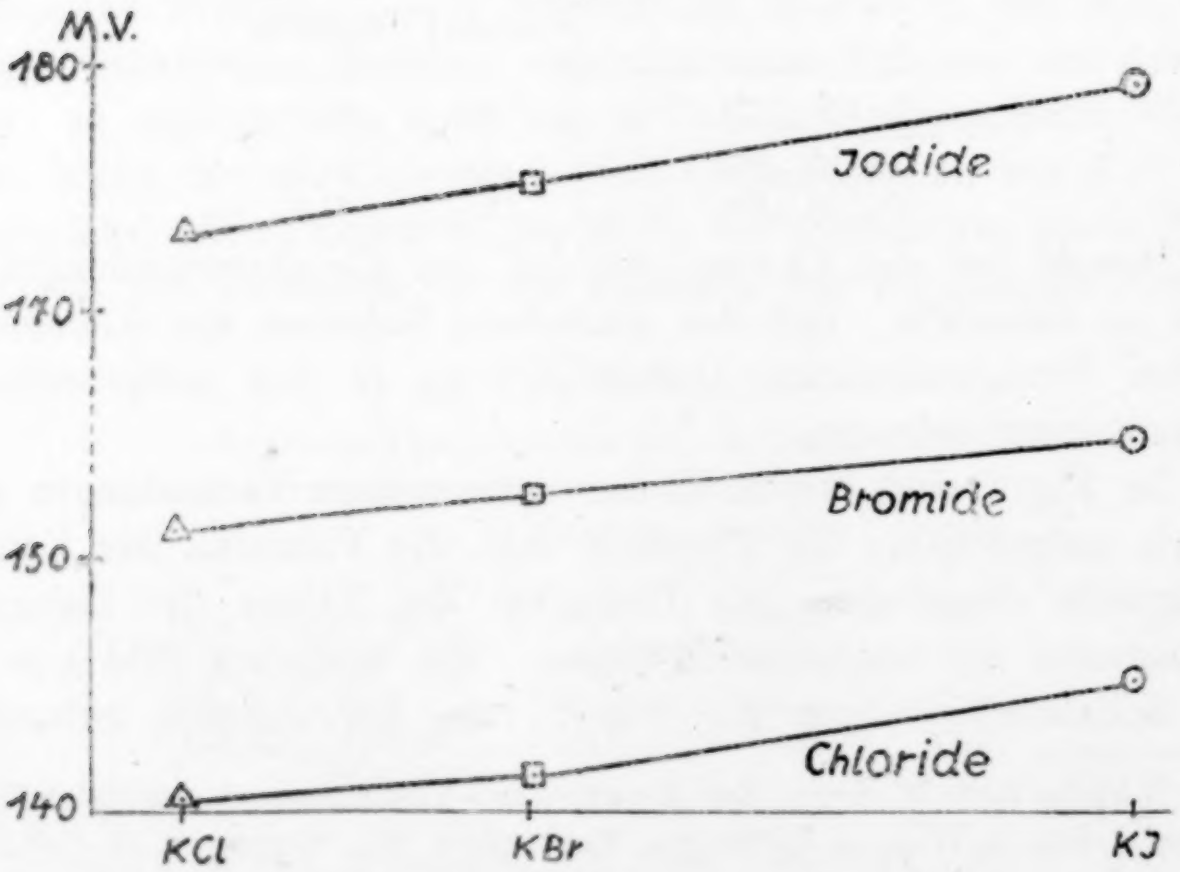


Fig. 2.

Versuchseinzelheiten.

Die Dichtemessungen wurden mit einer Pyknometerform ausgeführt, die von JOHNSTON und ADAMS[1]) angegeben worden ist, und die sich sehr gut bewährt hat. Als Meßflüssigkeit diente gewöhnliches Xylol, das über Natrium destilliert und aufbewahrt wurde. Nachdem die Substanz in das Pyknometer eingewogen worden war, wurde so viel Xylol in das Pyknometer gegeben, daß die Substanz

Tabelle 3.

Substanz	Analyse Berechnet in %	Analyse Gefunden in %	Einwage g	Verdrängtes Xylol g	d_4^{25} Xylol	d_4^{25} Substanz	Mol.-Vol.
$[Co(NH_3)_5Cl]Br_2$ . .	17,38 Co	17,36 Co	1,5630	0,5943	0,8534	2,244	151,2 [2])
$[Co(NH_3)_5Cl]J_2$ . .	13,60 Co	13,69 Co	1,4322	0,4891		2,499	
			0,8746	0,2981		2,504	
						2,502	173,3 [3])
$[Co(NH_3)_5Br]Cl_2$ . .	19,99 Co	20,07 Co	2,5576	1,0456		2,087	
			2,0652	0,8429		2,091	
						2,089	141,3
$[Co(NH_3)_5Br]Br_2$ . .	15,36 Co	15,40 Co	1,4370	0,4885		2,510	
			1,4654	0,4975		2,514	
						2,512	152,9 [4])
$[Co(NH_3)_5Br]J_2$ . .	12,34 Co	12,55 Co	1,3682	0,4289		2,722	
			1,6650	0,5225		2,719	
						2,721	175,6 [5])
$[Co(NH_3)_5J]Cl_2$ . .	17,23 Co	17,23 Co	1,6038	0,5803	0,8522	2,355	
			1,5178	0,5495	0,8522	2,354	
						2,355	145,2
$[Co(NH_3)_5J]Br_2$ . .	13,69 Co	14,01 Co	0,9338	0,2867	0,8534	2,779	155,0
$[Co(NH_3)_5J]J_2$ . . .	11,24 Co	11,36 Co	2,2794	0,6648	0,8534	2,926	179,4
	72,56 J	72,85 J					
$[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$ . .	21,35 Cr	21,25 Cr	1,7502	0,8805	0,8534	1,696	
			1,7970	0,9048	0,8534	1,695	
						1,696	143,7
$[Cr(NH_3)_5Cl]Br_2$ . .	15,64 Cr	15,75 Cr	1,3454	0,5385	0,8522	2,129	156,2
$[Cr(NH_3)_5Br]Cl_2$ . .	18,06 Cr	18,12 Cr	1,8646	0,8116	0,8534	1,961	146,9
$[Cr(NH_3)_5Br]Br_2$ . .	13,80 Cr	13,74 Cr	1,3446	0,4818	0,8534	2,382	
			1,7324	0,6206	0,8534	2,382	
						2,382	158,2

[1]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **76** (1912), 278.

[2]) EPHRAIM und SCHÜTZ, l. c.: $d = 2{,}15$, M. V. = 157,3.

[3]) l. c.: $d = 2{,}417$. M. V. = 179,3.

[4]) l. c.: $d = 2{,}486$, M. V. = 154,4.

[5]) l. c.: $d = 2{,}665$, M. V. = 179,3.

eben bedeckt war. Dann wurde durch Evakuieren des Pyknometers die von der Substanz eingeschlossene Luft entfernt, was so lange fortgesetzt wurde, bis keine Luftbläschen mehr entwichen. Die Messungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Die untersuchten Verbindungen wurden nach den Vorschriften der einschlägigen Literatur dargestellt. Alle Salze wurden durch Umfällen mit der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure gereinigt, was bei einigen — besonders beim Chloro-pentammin-kobaltijodid — mehrmals wiederholt werden mußte, ehe die Stoffe wirklich analysenrein waren.

Die Jodo-pentammin-kobaltisalze zersetzen sich in wäßriger Lösung schnell unter Abscheidung von Jod und Kobalt(III)-hydroxyd, und nur bei schnellem Arbeiten mit eiskalten Lösungen kann man große Substanzverluste vermeiden. Die Ausbeute ist in allen Fällen nur gering.

Herrn Prof. Dr. W. Biltz, Hannover, bin ich für wertvolle Anregungen bezgl. der Auswertung der Messungen zu Dank verpflichtet.

Hannover, *Chemisches Institut der Technischen Hochschule, Anorganische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Dezember 1926.

Über das System NH_4NO_3–$(NH_4)_2SO_4$–H_2O.

Von Ernst Jänecke, W. Eissner und Rudolf Brill.

Mit 3 Figuren im Text und 2 Tafeln.

I. Allgemeines.

(Jänecke.)

Verschiedene Veröffentlichungen der letzten Zeit über das System NH_4NO_3–$(NH_4)_2SO_4$–H_2O, d. h. insbesondere über das dem Leunasalpeter (Ammonsulfatsalpeter) zugrunde liegende Doppelsalz $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2NH_4NO_3$, geben Veranlassung, eine Anzahl Versuchsresultate zusammenzustellen, die, z. T. schon vor mehreren Jahren, teilweise (insbesondere III.) erst neuerdings in dem Forschungslaboratorium des Werkes Oppau der J. G. Farbenindustrie-Aktiengesellschaft (früher Badische Anilin- u. Sodafabrik) erhalten worden sind.

Chemische Untersuchungen.

a) Einige Betrachtungen über die Löslichkeit und die Bodenkörper in dem System NH_4NO_3–$(NH_4)_2SO_4$–H_2O.

Die ersten Untersuchungen für dieses System wurden bereits in dem Jahre 1910 von Schreinemakers und Hoenrn[1]) gemacht. Es wurde auch noch weiter untersucht von De Waal[2]) und Massink[3]). Nach diesen Untersuchungen sollen Ammonsulfat und Ammonnitrat miteinander zwei Doppelsalze bilden der Zusammensetzung $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2NH_4NO_3$ ($D_{1,2}$) und $(NH_4)_2SO_4 \cdot 3NH_4NO_3$ ($D_{1,3}$). Die Löslichkeitsbestimmungen wurden im Ammoniaklaboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Oppau wiederholt, wobei gleichzeitig die auftretenden Bodenkörper mikroskopisch untersucht wurden. Hierbei zeigte sich, daß trotz sehr vieler Versuche niemals eine einheitliche Verbindung der Zusammensetzung $(NH_4)_2SO_4 \cdot 3NH_4NO_3$ erhalten werden konnte. Alle Bodenkörper zeigten außer dem Doppelsalz $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2NH_4NO_3$ unter dem Mikroskope nur NH_4NO_3 oder $(NH_4)_2SO_4$. Die Doppelverbindung ist unter dem Mikroskope außer-

[1]) *Weekblatt* 6 (1910), 61.

[2]) Dissertation, Leiden 1910.

[3]) *Kon. Ak. van Wetenschappen* 1912.

ordentlich leicht erkennbar, besonders wegen ihrer charakteristischen Zwillingsbildung, wie weiter unten näher auseinandergesetzt werden wird. Die Annahme einer Verbindung $(NH_4)_2SO_4 \cdot 3NH_4NO_3$ gründet sich auf die Methode der indirekten Bestimmung der Bodenkörper aus gesättigten Lösungen, die darin besteht, daß graphisch aus der Zusammensetzung der Mutterlaugen und den mit Mutterlauge be-

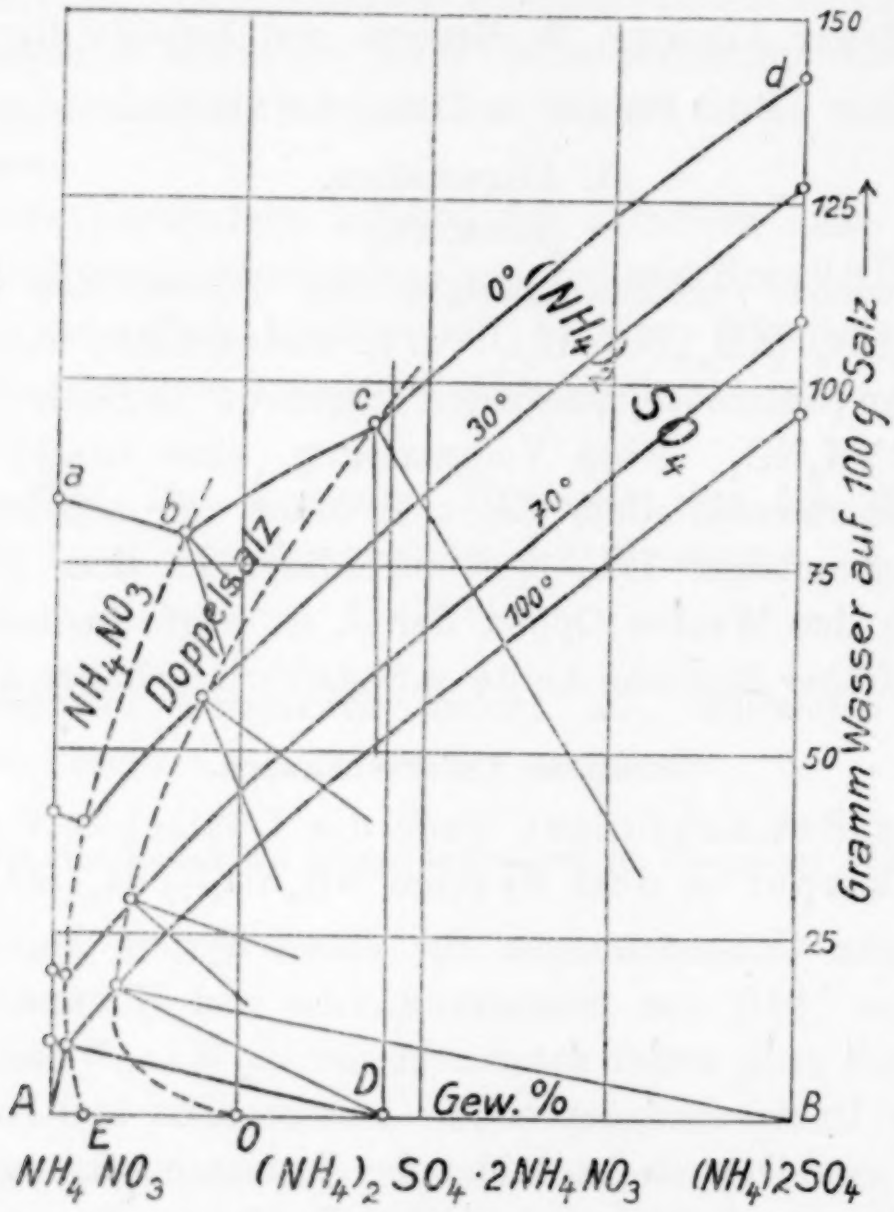


Fig. 1.

hafteten Bodenkörpern die Zusammensetzung des wirklich auftretenden Bodenkörpers ermittelt wird. Die Verbindungsgerade, welche die analytisch gefundenen Punkte für Mutterlauge und feuchten Bodenkörper in einer graphischen Darstellung miteinander verbindet, muß unzweifelhaft in ihrer Verlängerung den wirklich auftretenden Bodenkörper enthalten. Die Untersuchung von SCHREINEMAKER'S, DE WAAL und von dem einen von uns (J.) wiesen darauf hin, daß für gewisse Lösungen tatsächlich ein Bodenkörper vorhanden sein müßte, der nahe drei Mole NH_4NO_3 auf ein Mol $(NH_4)_2SO_4$ enthält. Die mikroskopische Untersuchung jedoch zeigte,

daß dieser Bodenkörper nicht einheitlich war. Er enthielt neben NH_4NO_3 das außerordentlich leicht zu erkennende Doppelsalz $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2NH_4NO_3$. Systematische Untersuchungen im Oppauer Laboratorium führten zu dem Nachweis, daß bei den Löslichkeitsbestimmungen leicht eine Überkrustung von NH_4NO_3 mit Doppelsalz eintritt, wodurch eine Verbindung $D_{1,3}$ vorgetäuscht wird. Die Nichtexistenz des Doppelsalzes $D_{1,3}$ wurde auch noch nach der Restmethode dadurch bewiesen, daß Gemische, die nach SCHREINEMAKERS und DE WAAL unzweifelhaft das Doppelsalz $D_{1,3}$ ergeben müßten, in Wirklichkeit analytisch genau die Zusammensetzung des Doppelsalzes $D_{1,2}$ hatten. In der Fig. 1 ist das Löslichkeitsbild für vier Temperaturen 0°, 30°, 70° und 100° dargestellt, in der Art, daß der Wassergehalt, der zur Herstellung gesättigter Lösungen notwendig ist, als Ordinate gewählt ist, während die Abszisse das Mischungsverhältnis der Salze NH_4NO_3 und $(NH_4)_2SO_4$ darstellt.

Das Doppelsalz liegt in dem Punkte D, es stellt, wie auch schon von SCHREINEMAKERS und DE WAAL angegeben, ein ausgesprochen inkongruentes Salz dar: die Senkrechte in D durchschneidet nicht die für das Doppelsalz geltenden Löslichkeitskurven, sondern die für $(NH_4)_2SO_4$. Ein weiteres Eingehen hierauf erscheint unnötig. Wegen der ausgesprochen inkongruenten Löslichkeit des Doppelsalzes ist die Darstellung reiner Kristalle schwierig.

b) Das Zustandsdiagramm NH_4NO_3–$(NH_4)_2SO_4$.

Außer der Löslichkeit wurde auch noch das Zustandsdiagramm von NH_4NO_3–$(NH_4)_2SO_4$, wie es sich beim Schmelzen der Gemische ergibt, festgestellt. Dasselbe ist in einigen Punkten wesentlich anders, als F. A. FREETH [1]) annimmt. Es ist möglich, wie auch bereits PERMAN und SAUNDERS [2]) feststellten, $(NH_4)_2SO_4$ bis zu einem gewissen Grade in geschmolzenem NH_4NO_3 aufzulösen, wobei sich anfänglich Mischkristalle bilden. Um das vollständige Zustandsdiagramm aufzunehmen, ist es erforderlich, in geschlossenen Gefäßen die Mischungen zu schmelzen. Dieses gelingt, wenn auch ab und an infolge der hohen Temperaturen und des alsdann vorhandenen hohen Druckes ein Zerplatzen des Rohres eintritt. Um diese Untersuchung auszuführen, wurde deswegen die Substanz in kleine Glasrohre eingeschmolzen, in einen Metallzylinder gebracht und durch

---

[1]) *Journ. of Phys. Chemistry* (1925), 506.

[2]) *Journ. Chem. Soc.* **123** (1923), 841.

einen seitlichen Schlitz das Schmelzen beobachtet. Die Figg. 2 und 3 geben die Resultate der Untersuchungen wieder, in Fig. 2 sind die

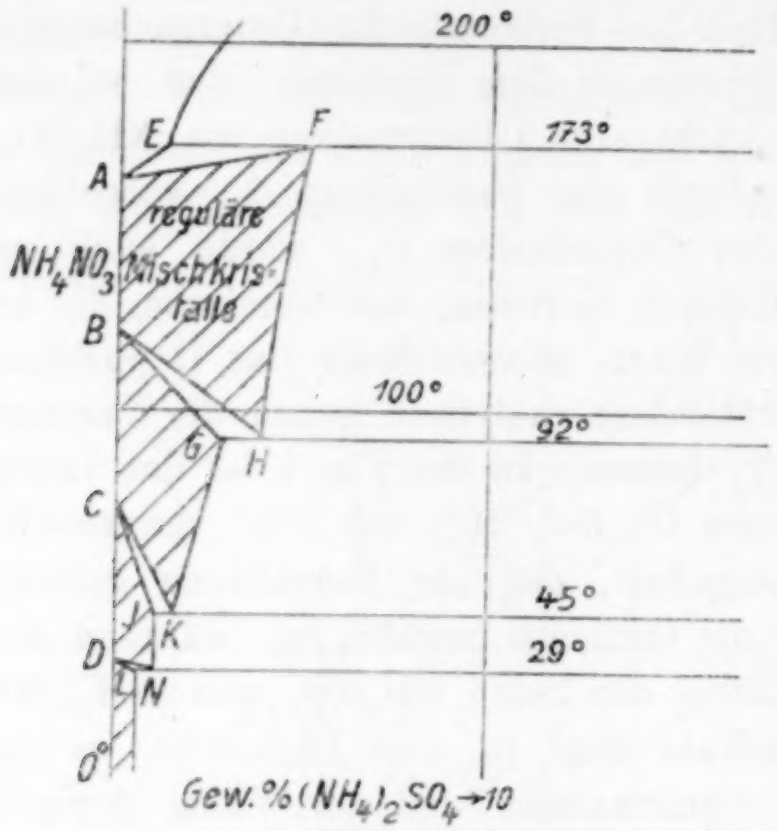


Fig. 2.

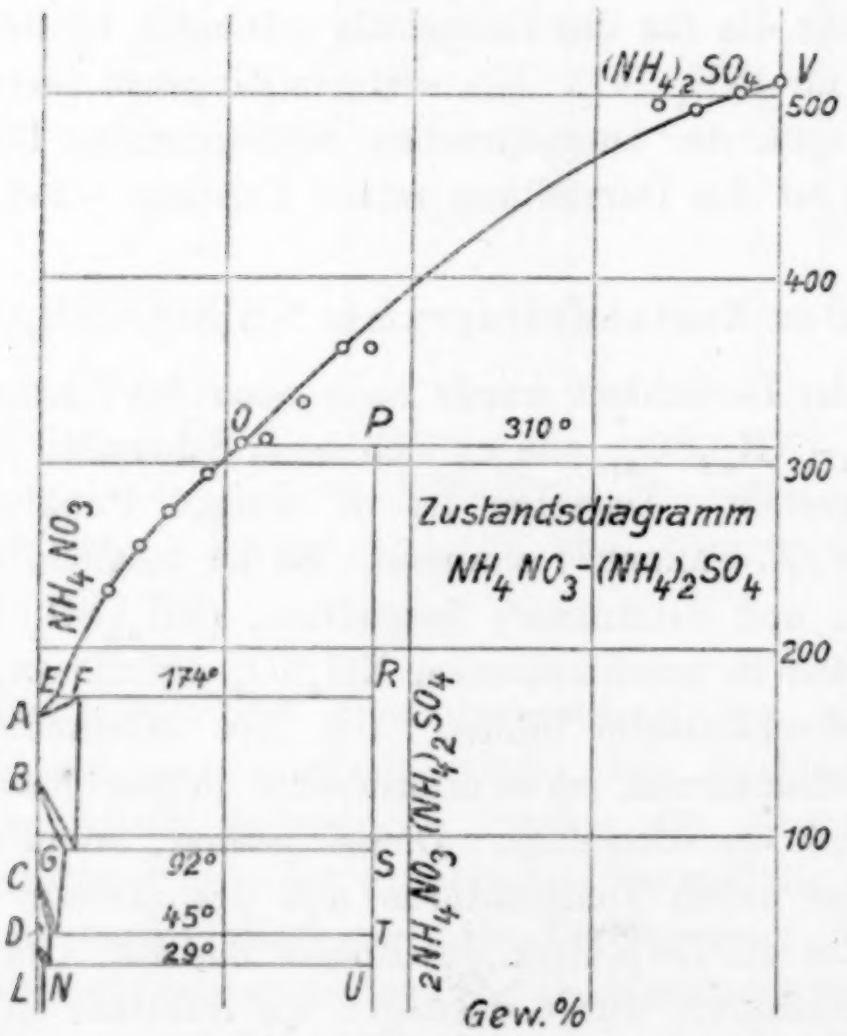


Fig. 3.

Versuche vermerkt, welche in offenem Rohre vorgenommen wurden; in Fig. 3 die Versuche in geschlossenem Rohre.

Die Resultate lassen sich zu den gezeichneten Zustandsdiagrammen zusammenfügen. Die Punkte des beginnenden Schmelzens, wie sie Fig. 3 darstellt, wurden nicht immer bei derselben Temperatur gefunden. Dieses ist wegen der Art der Beobachtung erklärlich. Die Gemische können naturgemäß in den kleinen Rohren nicht geschüttelt oder gerührt werden, so daß deswegen der Schmelzbeginn vielfach nicht deutlich zu beobachten ist. Das Zustandsdiagramm zeigt, daß die Verbindung $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2NH_4NO_3$ bei 310° inkongruent schmilzt. Die Umwandlungstemperaturen des reinen NH_4NO_3 werden durch $(NH_4)_2SO_4$ erniedrigt, während die Schmelztemperatur erhöht wird. Das Bild ist ohne weiteres als solches verständlich und bedarf weiter keiner Erörterung.

Unter Benutzung des Schmelzdiagrammes von $(NH_4)_2SO_4$–$NHNO_3$ läßt sich das Löslichkeitsbild der Fig. 1 bis zu den wasserfreien Gemischen fortsetzen, wie dieses die Figur zeigt. Die Zweisalzkurven weisen alsdann beide eine Krümmung auf um in den Punkten *E* und *C* zu endigen. Auf der von *E* ausgehenden Zweisalzkurve ist neben dem Doppelsalz bei niederen Temperaturen reiner NH_4NO_3 Bodenkörper. Mit wachsender Temperatur treten an Stelle des reinen NH_4NO_3 Mischkristalle mit wachsendem Gehalt von $(NH_4)_2SO_4$. Vom linken Eckpunkt der Figur läßt sich an die von *E* ausgehende Kurve eine Tangente legen, die etwa bei 30° einen Berührungspunkt hat. Unterhalb dieser Temperatur ist die Kurve eine sogenannte Verdrängungskurve[1]), oberhalb zunächst eine Schmelzkurve. Der Endpunkt *E* wiederum ist wegen des Auftretens der Mischkristalle ein Übergangspunkt. Ein weiteres Eingehen hierauf erscheint überflüssig.

II. Mineralogisch-kristallographische Untersuchungen.

(Eissner.)

Größere einwandfreie Kristalle vom Ammonsulfatsalpeter zu erhalten, ist nicht ganz einfach. Aus einer bei Zimmertemperatur gesättigten, Ammoniumnitrat im Überschuß enthaltenden Lösung kristallisiert das Doppelsalz im Verlaufe von 6—10 Wochen in Gestalt von tafelförmigen Individuen (Fig. 1–6, Tafel 1) aus, die sich fast ausschließlich als Zwillingsbildung (Fig. 2, 4, 5, 6, Tafel 1) erweisen; nur äußerst selten findet sich ein Einzelkristall (Fig. 1, 3, Tafel 1) darunter. Die Kristallzwillinge, von 5—20 mm Länge und 0,2—2,5 mm Dicke,

[1]) Vgl. Roozeboom, Phasenlehre 3, I, S. 81.

wachsen gewöhnlich von verschiedenen Kristallisationszentren aus rosettenförmig angeordnet in die Lösung hinein, das schmälere Ende nach dem Ausgangspunkte der Kristallisation gerichtet.

Geometrische Messungen an den Kristallen sind mit Schwierigkeiten verbunden, weil einmal alle Flächen, außer der Basis (*c*), nur äußerst schmal ausgebildet sind und zum andern gerade die stärkeren Kristalle gewöhnlich eine Verdickung der Basis vom breiteren nach dem schmäleren Ende zu aufweisen. Da die Flächen zudem sehr schlechte Reflexe geben, wurde von der Bestimmung ihrer Winkel mit dem Goniometer abgesehen und die Messung nur mikroskopisch (mit Noniusablesung) durchgeführt. Die Fehlergrenze bewegt sich bei guten Beobachtungsmöglichkeiten zwischen $\pm 15'$, bei schlechteren zwischen $\pm 30'$. Untersucht wurden 50—60 Kristalle, davon die 10 besten möglichst eingehend. Die folgenden Tabellen enthalten die beobachteten (mittleren) bzw. berechneten Werte (siehe hierzu Fig. 1 und 2, Tafel 1):

Kantenwinkel und Auslöschungen	beobachtet	berechnet
∢ zwischen den Kanten der Zonen crr' und cos	41° 54′	42° 7′
∢ „ „ „ „ „ cos „ cqc'	47° 53′*	—
∢ „ „ „ „ „ cos „ co_1s_1	95° 52′	95° 46′
∢ „ „ „ „ „ co_1s_1 „ $c_2o_3s_3$	33° 51′	34° 2′
∢ „ Zwillingsnaht und der Zone cos	11° 9′	11° 15′
∢ „ „ „ „ „ co_1s_1	72° 59′	—
∢ „ „ „ „ „ crr'	59° 0′	59° 8′
Auslöschung zur Zwillingsnaht	31° 15′	30° 52′
„ zu den Kanten Zonen crr' und cqc'	∥ u. ⊥	—

Normalwinkel der Flächen	beobachtet	berechnet
$r : c$	40° 42′*	—
$o : c$	60° 6′	59° 41′
$x : c$	40° 56′	40° 42′
$s : c'$	78° 58′*	78° 58′
$q : c$	75° 54′	75° 17′
$r : r'$	99° 12′	98° 36′
$o : s$	139° 42′	138° 39′
$x : s$	—	119° 40′

Die Figg. 1 und 2 geben einen Einzel- bzw. Zwillingskristall, wie sie im allgemeinen auftreten, zeichnerisch wieder, während die Figg. 3—6, Tafel 1, Aufnahmen natürlicher Individuen sind. Die in der Tabelle mit * angegebene Fläche wurde in den Zeichnungen weggelassen, da sie sehr selten auftritt; gegebenenfalls fehlt dann gewöhnlich *o*. Noch seltener sind die zu den Zonen crr', cos und

cqc' gehörenden Prismenflächen. Bei den Zwillingen fehlt sehr häufig q, öfters auch o. Andererseits treten zuweilen noch Flächen $(h\,0\,l)$ und $(h\,k\,l)$ mit sehr kleinem Normalwinkel zu $c = (001)$ auf, deren Werte leider nicht in ausreichendem Maße bestimmbar waren. — Die Zwillinge kann man sich so entstanden denken, daß man einen entsprechenden Kristall in Richtung der Zwillingsnaht durchschneidet (vgl. Fig. 1 u. 2) und den einen Teil um eine Achse senkrecht zur Zwillingsnaht um 180° dreht (meist so, daß die r-Flächen am breiteren Ende wegfallen; am Kristall in Fig. 4, Tafel 1, sind sie vorhanden). Außerdem sind jedoch die Zwillingsindividuen um 5—6° zueinander geneigt. Wahrscheinlich hat man es dabei nicht mit einer bestimmten Ebene zu tun, sondern es liegt vielmehr pseudomeroedrische Zwillingsbildung vor. — Die Auslöschung auf c erfolgt (s. a. Tabelle) parallel und senkrecht zu den Kanten der Zonen crr' und cqc', die ihrerseits den Winkel von 90° bilden. Ebenso ist die Auslöschung gerade auf Schnitten senkrecht zu c. Mit Rücksicht darauf und auf die Flächenanlage ergibt sich für die Symmetrieverhältnisse des Doppelsalzes folgendes: Es sind zwei senkrecht aufeinanderstehende Symmetrieebenen vorhanden (ihrerseits senkrecht zu den Zonen crr' und cqc'). Eine dritte Symmetrieebene fehlt, da die Flächen o, s, x und q jeweils nur hemimorph auftreten. Als Symmetrieachse kommt hinzu eine zweizählige senkrecht auf c. Die Kristalle des Doppelsalzes gehören demnach der rhombisch-pyramidalen Klasse an. — Die Aufstellung ist hier so gewählt, daß die Kanten der Zone $crr'c'$ parallel der b-Achse verlaufen. — Das Achsenverhältnis für $a:b$ ist dann 1,106 : 1; für c erhält man folgende Werte aus

1.	$\sphericalangle\ r:c$,	$c = 0{,}951$,	multipliziert mit 4	$= 3{,}804$
2.	$\sphericalangle\ c:c$,	$c = 1{,}290$,	„ „ 3	$= 3{,}870$
3.	$\sphericalangle\ x:c$,	$c = 0{,}643$,	„ „ 6	$= 3{,}858$
4.	$\sphericalangle\ s:c$,	$c = 3{,}804$,	„ „ 1	$= 3{,}804$
5.	$\sphericalangle\ q:c$,	$c = 3{,}981$,	„ „ 1	$= 3{,}981$

In Hinsicht auf das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchungen (s. u.) ist für den Abschnitt auf der c-Achse der höchste Wert einzusetzen. Bei der Bewertung obiger Daten ist zu berücksichtigen, daß die unter 1 und 4 angeführten die zuverlässigsten sind, weil die betreffenden Flächen am besten ausgebildet und ihre Winkel (in den Tabellen mit * versehen) unter den geringsten Schwankungen bestimmbar waren. Somit ergibt sich für das Achsenverhältnis des Doppelsalzes: $a:b:c = 1{,}106:1:3{,}804$. — Den

einzelnen Flächen kommen dann folgende Indices zu: $c = (001)$, $r = (104)$, $o = (113)$, $x = (116)$, $s = (11\bar{1})$ und $q = (011)$.

Die Bestimmung der Brechungsexponenten ergab für $\alpha_{Na} = 1{,}519$; $\beta_{Na} = 1{,}528$; $\gamma_{Na} = 1{,}534$. Der Charakter der Doppelbrechung ist negativ, $\gamma - \alpha = 0{,}015$. Der Winkel der optischen Achsen ist $2E_{Na} = 108^0\ 30'$ (für $2V_{Na} = 64^0\ 10'$); Ebene der optischen Achsen ist (100).

H. H. THOMAS und A. F. HALLIMOND [1]) sprechen in ihren Ausführungen über das Doppelsalz $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2NH_4NO_3$ davon, daß es, je nach Herkunft, den Habitus des Ammoniumsulfates oder des Ammoniumnitrates habe. Was sie damit meinen, ist unverständlich. Jedenfalls ist weder an größeren Kristallen noch z. B. an technischen Salzen (gegebenenfalls unter dem Mikroskop) ein Habitus zu erkennen, der einen Vergleich mit dem vom Ammoniumsulfate, geschweige denn vom Ammoniumnitrate zuläßt. — Über das Kristallsystem des Doppelsalzes selbst machen THOMAS und HALLIMOND keine Angaben. WILLIAM BRAGG [2]) erklärt es auf Grund röntgenographischer Untersuchungen für triklin. Unser Befund stimmt damit nicht überein.

Bemerkungen zu den Figuren auf Tafel 1.

Figur 1 und 2: Zeichnungen idealer Fälle von Einzelkristall und Zwilling. Figur 3: Einzelkristall (Lichtbild, Vergrößerung etwa $1^1/_2$fach) mit $c = (001)$, $c' = (00\bar{1})$, $r = (104)$, $r' = (10\bar{4})$, $o_3 = (1\bar{1}3)$, $s_3 = (1\bar{1}\bar{1})$ und $s_2 = (\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ (vgl. auch Fig. 1). Figur 4: Zwillingskristall (Lichtbild, Vergrößerung etwa $1^1/_2$fach) u. a. mit den r- nebst r'-Flächen (links unten) und den r_1 und r_2-Flächen (rechts oben, den stumpfen Winkel einkerbend). Figur 5: Zwillingskristall (mikroskopisches Lichtbild, Vergrößerung etwa 25fach) mit deutlich sichtbarer Zwillingsnaht, am rechten Kristall die Fläche q. Figur 6: Derselbe unter + Nikols.

III. Röntgenographische Untersuchungen.

(BRILL.)

Zur Bestimmung der Elementarkörperabmessungen wurden Drehaufnahmen an Kristallen, die vorher kristallographisch untersucht waren, gemacht und zwar um die a- und b-Achse (vgl. Fig. 1, Tafel 2). Drehaufnahmen um die c-Achse führten niemals zu guten Schichtliniendiagrammen. Es mußte daher diese Periode nach den für ein Faserdiagramm üblichen Methoden durch eine Drehaufnahme um beispielsweise die Kante a bestimmt werden. Um die Interferenzen nahe am Durchstoßpunkt noch vermessen zu können, wurde hierzu

[1]) *Transact. Farad. Soc.* **20** (1924), 56ff.
[2]) *Transact. Farad. Soc.* **20** (1924), 59.

eine Drehaufnahme (um a) auf eine Platte bei großem Abstand zwischen Drehkristall und photographischer Platte angefertigt. Alle anderen Drehaufnahmen sind in einer DEBYE-SCHERRER-Kamera mit zylindrisch gebogenem Film gemacht. Der Durchmesser der Kammer betrug 5,73 cm. Die folgenden Tabellen geben die Auswertung der Diagramme wieder.

Tabelle 1.

Drehaufnahme um die a-Achse.

Fe-K_α-Strahlung.

$2h_n$ [1])	$\cos \mu_n$ [1])	$\lambda \varphi$ [1])
10,0	0,171	0,171
21,0	0,344	0,172
34,2	0,513	0,171
~ (49)	(0,650)	(0,163)

Hieraus ergibt sich als Länge der Kante a des Elementarkörpers

$$a = 11{,}2_8 \text{ Å}.$$

Tabelle 2.

Drehaufnahme um die b-Achse (Fig. 1, Tafel 2).

Fe–K_α-Strahlung.

$2h_n$	$\cos \mu_n$	$\lambda \varphi$
11,0	$0{,}188_5$	0,1885
23,5	0,380	0,190
39,8	0,570	0,190

Es gilt also für die Kante b des Elementarkörpers:

$$b = 10{,}1_8 \text{ Å}.$$

Als Kontrolle für die beiden Drehaufnahmen um die a- und b-Achse wurde noch eine Drehaufnahme um die Flächendiagonale der $(a\,b)$-Ebene des Elementarkörpers gemacht, die zu folgenden Ergebnissen führte:

---

[1]) $2h_n$ bezeichnet den doppelten Abstand (in mm) einer Schichtlinie vom „Äquator". Die Bezeichnungen gleichen hier wie im folgenden stets den von POLANYI und WEISSENBERG [*Z. f. Phys.* **10** (1922), 44] verwandten. Ausgenommen ist lediglich die Bezeichnung für den halben Reflexionswinkel, der bei POLANYI und WEISSENBERG mit γ bezeichnet ist, hier jedoch, dem allgemeinen Gebrauch entsprechend, stets $\vartheta/2$ genannt wird.

Tabelle 3.

Drehaufnahme um die Flächendiagonale der ($a\,b$)-Ebene (Fig. 2, Tafel 2). Fe-K_α-Strahlung.

$2h_n$	$\cos \mu_n$	$\lambda \varphi$
7,1	0,123	0,123
15,0	0,254	0,127
23,5	0,379	0,126
33,8	0,508	0,127
~ 46	0,626	0,125

Hieraus ergibt sich die Länge der Flächendiagonale (f):

$$f = 15{,}4.$$

Da im rhombischen System, zu dem das Doppelsalz nach den weiter oben geschilderten kristallographischen Untersuchungen gehört, bekanntlich $\sphericalangle a\,b = 90^0$ ist, so gilt für f:

$$f = \sqrt{a^2 + b^2}.$$

Durch Einsetzen der Zahlenwerte in diesen Ausdruck erhalten wir:

$$f = 15{,}13$$

in befriedigender Übereinstimmung mit dem gefundenen Wert. Zugleich ergibt sich hieraus, daß der Elementarkörper nicht basiszentriert ist.

Die Auswertung des zur Ermittlung der Länge der Kante c hergestellten Faserdiagrammes zeigt Tabelle 4. Es wurde an Hand dieser Aufnahme auch die a-Achse nochmals bestimmt. Die Vermessung des Diagrammes geschah so, daß sowohl ϑ wie δ bestimmt wurden. Die unter $\left(\frac{\lambda}{2}\chi\right)^2$ angegebenen Werte errechnen sich aus der Gleichung:

$$\left(\frac{\lambda}{2}\chi\right)^2 = \sin^2\frac{\vartheta}{2} - \left(\frac{h\,\lambda\varphi}{2}\right)^2 .$$

Der Berechnung wurde stets das Mittel für $\lambda\varphi$ aus allen vorhandenen Messungen zugrunde gelegt; h ist ja stets bekannt.

Zur Tabelle 4 ist noch zu bemerken, daß die Schichtlinie III nicht vermessen wurde, weil auf ihr die Punkte sehr eng aneinanderliegen. Wichtige Aufschlüsse über die Länge der c-Achse geben uns besonders die ersten Punkte auf der zweiten Schichtlinie. Es gilt bekanntlich für das rhombische System eine quadratische Form folgender Art:

$$\sin^2\frac{\vartheta}{2} = K_1 h^2 + K_2 k^2 + K_3 l^2, \qquad (1)$$

wo K_1, K_2, K_3 Konstante und h, k, l die Indices der die betrachtete Reflexion hervorrufenden Netzebene sind. Da wir die $h\,\lambda\varphi$-Werte

Tabelle 4.

Drehaufnahme um die *a*-Achse (Fig. 3, Tafel 2).
Abstand Platte—Kristall: 4,85 cm
Cu-K-Strahlung.

Schichtlinie	$\sin\frac{\vartheta}{2}$	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$	$\cos\delta$	$h\lambda\varphi$	$\left(\frac{\lambda}{2}\chi\right)^2$	Indices	$\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber.
Äquator	0,0646	0,0042	0	0	0,0042	003	0,060
„	0,0768	0,0059	0	0	0,0059	010	$0{,}072_8$
„	0,0872	0,0076	0	0	0,0076	012	0,083
„	0,0970	0,0094	0	0	0,0094	013	0,094
„	0,1360	0,0185	0	0	0,0185	007 016	0,140
„	0,1460	0,0213	0	0	0,0213	020	0,146
„	0,1564	0,0245	0	0	0,0245	008	0,160
„	0,1736	0,0301	0	0	0,0301	018	0,176
I	0,1014	0,0103	0,661	0,145	0,0055	110	0,102
„	0,1114	0,0124	0,656	0,146	0,0076	112	0,108
„	0,1237	0,0153	0 552	0,136	0,0105	105	0,122
„	0,1305	0,0170	0,528	0,137	0,0122	114	0,128
„	0,1360	0,0185	0,509	0,137	0,0137	106	0,139
„	0,1447	0,0209	0,470	0,135	0,0161	115	0,142
„	0,1548	0,0240	0,464	0,145	0,0192	107 116	0,156
II	0,1403	0,0197	0,983	0,273	0,0004	201	0,140
„	0,1437	0,0207	0,968	0,276	0,0014	202	0,145
„	0,1502	0,0225	0,923	0,274	0,0032	203	0,151
„	0,1553	0,0241	0,894	0,274	0,0048	210	0,157
„	0,1687	0,0284	0,811	0,270	0,0091	213	0,168
„	0,1761	0,0310	0,795	0,275	0,0117	214	0,176
„	0,1810	0,0328	(0,737)	(0,262)	0,0135	206	0,184
„	0,2188	0,0478	0,646	0,276	0,0285	224	0,217
„	0,2275	0,0518	0,616	0,273	0,0325	209	0,227
„	0,2365	0,0559	0,607	0,279	0,0366	226	0,235
IV	0,2870	0,0824	0,992	0,545	0,0052	410	0,287
„	0,2935	0,0862	0,988	0,552	0,0090	413	0,293
„	0,309	0,0954	—	—	0,0182	407 416	0,311
„	0,314	0,0985	0,940	0,560	0,0213	420	0,314
„	0,321	0,1028	0,934	0,567	0,0256	408	0,321

kennen, so kennen wir auch für jeden Punkt des Diagrammes den ersten Summanden der Gleichung (1). Unbekannt ist uns also nur der Teil:

$$\left(\frac{\lambda}{2}\chi\right)^2 = K_2 k^2 + K_3 l^2 . \qquad (2)$$

Bekannt ist ferner K_2 aus der Drehaufnahme um die *b*-Achse (Tabelle 2). Es ergibt sich daraus

$$K_2 = 0{,}0057.^1)$$

---

[1]) Die quadratische Form, die die Werte $\sin\frac{\vartheta}{2}$ ber. in Tabelle 4 lieferte, lautete:

$$\sin^2\frac{\vartheta}{2} = 0{,}0048_2\, h^2 + 0{,}0053_4\, k^2 + 0{,}0004\, l^2.$$

Die kleine Abweichung für K_2 ergab sich aus den auftretenden $\left(\frac{\lambda}{2}\chi\right)^2$-Werten.

Da die $\left(\frac{\lambda}{2}\chi\right)^2$-Werte der ersten drei Reflexionen der zweiten Schichtlinie sämtlich kleiner als K_2 sind, so folgt, daß diese Reflexionen nur von Netzebenen herrühren können, für die $k = 0$ ist. Die Gleichung (2) vereinfacht sich also für diese drei Interferenzen folgendermaßen:

$$\left(\frac{\lambda}{2}\chi\right)^2 = K_3 l^2.$$

Setzen wir für den kleinsten dieser drei beobachteten Werte

$$\left(\frac{\lambda}{2}\chi_1\right)^2 = K_3, \quad l = 1,$$

so ergeben sich mit nur geringfügigen, zu vernachlässigenden Abweichungen die beiden nächsten Werte für $l = 2$ und $l = 3$. Die folgende kleine Tabelle zeigt dies noch einmal besonders:

Schichtlinie	$\left(\frac{\lambda}{2}\chi\right)^2$	l	$l^2 K_3$
II	0,0004	1	0,0004
	0,0014	2	0,0016
	0,0032	3	0,0036

Diese Auswertung zeigt also mit Sicherheit, daß die dritte Periode, also die Kante c des Elementarkörpers, sehr groß ist. Als absoluter Wert ergibt sich:

$$c = 38{,}5 \text{ Å}.$$

Die $h\lambda\varphi$-Werte liefern für die Abmessung der Kante a des Elementarkörpers die Länge 11,12 Å. in guter Übereinstimmung mit der oben aus der Schichtlinienaufnahme berechneten Zahl (Tabelle 1). Als Achsenverhältnis errechnet sich:

$$a : b : c = 1{,}096 : 1 : 3{,}78.$$

Die große Länge der Periode in der c-Richtung im Verein mit der nicht völlig exakten Ausbildung der (001)-Fläche (vgl. oben Teil II) macht es verständlich, daß Drehaufnahmen um die c-Achse niemals gute Schichtliniendiagramme ergeben konnten.

Nach Kenntnis der Abmessungen des Elementarkörpers schreiten wir nunmehr zur Berechnung der Anzahl Moleküle, die in ihm enthalten sind. Es gilt, wenn n die Anzahl der Moleküle pro Elementarkörper, M das Molekulargewicht und s das spezifische Gewicht des Doppelsalzes bedeuten[1]):

$$n = \frac{a \cdot b \cdot c \cdot s \cdot 0{,}61}{M} \cdot 10^{24} = 15{,}4 \sim 16.$$

[1]) Das spez. Gewicht wurde nach der Schwebemethode zu 1,68 bestimmt.

Da die Zahl der Moleküle pro Elementarkörper verhältnismäßig groß ist, liegt die Vermutung nahe, daß das Doppelsalz im Kristall nicht als selbständige Einheit $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2NS_4NO_3$ vorhanden ist, sondern daß mehrere solcher Einheiten zu einem „Kristallmolekül" vereinigt sind. Die Zahl der vereinigten Einheiten (N) läßt sich mit Hilfe der von WEISSENBERG [1]) angegebenen Formel berechnen. Es ist nämlich

$$N = \frac{n}{n^{(\min)}_{\text{R. G.}}},$$

wo n die Zahl der Moleküle pro Elementarkörper und $n(\min)_{\text{R.G.}}$ die kleinste in der Raumgruppe R.G. zulässige Zähligkeit bedeutet.

Wir kennen nun die Raumgruppe des Ammonsulfatsalpeters nicht, sondern nur die Kristallklasse. Er kristallisiert (vgl. oben Teil II) in der rhombisch pyramidalen Klasse (C_{2v}). Für sämtliche Raumgruppen dieser Klasse gilt:

$$n^{(\min)}_{\text{R. G.}} \leqq 8.$$

Hieraus folgt

$$N = \frac{n}{n^{(\min)}_{\text{R. G.}}} \geqq 2.$$

Das Kristallmolekül besteht also mindestens aus:

$$2[(NH_4)_2 \cdot SO_4 \cdot 2NH_4NO_3].$$

Die Ergebnisse der Röntgenuntersuchung sind mit den Angaben von W. BRAGG [2]) nicht zu vereinbaren.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Löslichkeitsverhältnisse in dem System H_2O–NH_4NO_3–$(NH_4)_2SO_4$ ermittelt, wobei sich zeigte, daß entgegen anderen Angaben außer dem Doppelsalz $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2NH_4NO_3$ kein anderes existiert.

2. Das vollkommene Schmelzdiagramm des Systemes NH_4NO_3–$(NH_4)_2SO_4$ wurde mitgeteilt. Es bilden sich Mischkristalle nach NH_4NO_3 und das vorher genannte Doppelsalz $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2NH_4NO_3$. Die Umwandlungspunkte von NH_4NO_3 werden durch $(NH_4)_2SO_4$ erniedrigt.

---

[1]) *Z. f. Krist.* **62** (1925), 13.

[2]) *Transact. Farad. Soc.* **20** (1924), 59.

3. Das Doppelsalz $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2NH_4NO_3$ ist rhombisch-pyramidal $a:b:c = 1{,}106:1:3{,}804$.

4. Die Lichtbrechung: $\alpha_{Na} = 1{,}519$, $\beta_{Na} = 1{,}528$, $\gamma_{Na} = 1{,}534$. Die Doppelbrechung ist mittelgroß und zwar negativ, $\gamma - \alpha = 0{,}015$.

5. Achsenwinkel $2E_{Na} = 108^\circ\ 30'$; Ebene der optischen Achsen (100).

6. Abmessungen des Elementarkörpers: $a = 11{,}2_2$ Å., $b = 10{,}1_8$ Å., $c = 38{,}5$ Å., $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

7. Die Anzahl der Moleküle pro Elementarkörper beträgt 16.

8. Im Kristall lassen sich mindestens 2 Einheiten von $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2NH_4NO_3$ zusammenfassen.

Ludwigshafen, *Laboratorium Oppau der J. G. Farbenindustrie (früher Badische Anilin- und Sodafabrik).*

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Dezember 1926.

Existenz und Struktur der Disulfide NiS_2 und CoS_2.

Von W. F. de Jong und H. W. V. Willems.

Mit einer Figur im Text.

Die Literatur über diese Sulfide ist nicht sehr reichhaltig; CoS_2 wurde von Setterberg [1]) hergestellt durch Überleitung von gasförmigem Schwefelwasserstoff oder Schwefel über CoO bei einer Temperatur unter Rotglut; NiS_2 ist von Fellenberg dargestellt worden [2]) in einer Schmelze von $NiCO_3$, S und K_2CO_3.

Diese Verbindungen zerfallen leicht in feuchter Luft; die verschiedenen Konstanten, wie Schmelz- und Dissoziationspunkt, Dichte usw. sind nicht bestimmt worden.

Italo und Bellucci [3]) gelangten zu dem Schluß, daß Nickeldisulfid nicht existiert und dem Mineral Violarit die Formel NiS_2 nicht zukommt. [4])

In Schmelzdiagrammen sind die Verbindungen bisher nicht aufgezeichnet worden [5]); wenn wir unten die Existenz u. E. unzweifelhaft nachweisen, so folgt hieraus, daß die Verbindungen bei atmosphärischem Druck schon vor dem Schmelzen dissoziieren.

Wir haben versucht, die Nickel- und Kobaltdisulfide in gleicher Weise herzustellen, wie das FeS_2 aus FeS und S bereitet wird. Pulverförmiges NiS, bzw. CoS, wurde unter atmosphärischem Druck während 30 bis 40 Stunden der Einwirkung von geschmolzenem Schwefel ausgesetzt bei einer Temperatur von etwa 170°. Das so erhaltene Produkt zeigt äußerlich keine Veränderung; nach Auswaschen des freien Schwefels mit Schwefelkohlenstoff erscheint das Pulver glänzend grau, und nur bei starker Vergrößerung zeigen sich winzige, dunkelgelbbraune Kristallhäufchen.

---

[1]) *Pogg. Ann.* **7** (1826), 40.

[2]) *Pogg. Ann.* **50** (1840), 75.

[3]) *Gazz. chim. It.* **38** (1908), 635.

[4]) Lindgreen und Davy, *Econ. Geol.* **19** (1924), 318; Doelter, Handbuch der Mineralchemie IV (1926), 702.

[5]) Guertler, *Metallographie* I (1912), 981 u. 983.

Nachdem wir versucht hatten, den unlöslichen S_μ durch 24stündige Erhitzung bis 150° im Vakuum zu vertreiben, ergab die Analyse:

Ni	45,6 %	S	54,4 %
[NiS_2 theoretisch	47,8 %		52,2 %].

Aus dem Atomverhältnis $NiS_{2,18}$ geht hervor, daß, wenn NiS_2 vorliegt, ein kleiner Überschuß von Schwefel zurückgeblieben ist.

Eine Bestätigung, daß hauptsächlich NiS_2 anwesend ist, wurde erbracht durch die Röntgenaufnahmen des Pulvers[1]) mit Fe $K_{\alpha\,\text{u.}\,\beta}$-Strahlen. Das Bild ist vollständig demjenigen des Pyrit ähnlich, nur liegen die Linien sämtlich regelmäßig ein wenig weiter auseinander. In Tabelle 1 sind die beobachteten und berechneten Werte von $\sin^2\frac{\vartheta}{2}$ zusammengestellt; die Übereinstimmung ist sehr befriedigend.

Tabelle 1.

Fläche	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$		Intensität		Fläche	$\sin^2\frac{\vartheta}{2}$		Intensität	
	ber.	beob.	ber.	beob.		ber.	beob.	ber.	beob.
100	0,028		0		322	0,480		41	
110	57		0		410	480		36	
111 β	70	70	(195)	1	330	509		0	
111	85	85	379	3	411	509		42	
200 β	93	93	(490)	2	331	537	537	419	6
200	113	113	1760	8	420	565	565	308	5
211 β	140	140	955	5	421	593	594	191	4
210	141				332	622		83	
211	170	169	734	5	333 β	629	630	465	5
220 β	186	185	(276)	2	511 β	629			
220	226	225	992	7	422	678	681	438	7
221	254	255	557	5	430	707	711	64	1
300	254				500	707			
311 β	256				431	735	740	88	1
310	283		0		510	735			
311	311	311	1855	10	333	763	768	1675	10
321 β	326	325	(156)	1	511	763			
222	339	339	340	3	432	820	827	428	8
320	367	368	454	5	520	820			
321	396	395	562	6	521	848	856	235	4
331 β	443	443	(116)	1					
400	452		0						

Die intensivste Linie ist = 10 geschätzt.

Aus der Beziehung

$$\sin^2\frac{\vartheta}{2} = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2+k^2+l^2)$$ [2])

[1]) Debye und Scherrer, *Phys. Ztschr.* **17** (1916), 277.

[2]) ϑ = Winkel zwischen einfallendem und abgebogenem Strahl,
λ = Wellenlänge,
a = Basiskante,
h, k und l sind die Flächenindizes nach Miller.

ergibt sich die Länge der Basiskante $a = 5{,}74$ ÅE und die Dichte zu 4,31.

Die in der Tabelle verzeichneten Intensitäten sind berechnet nach der Formel

$$J \sim \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} \cdot \frac{|S|^2}{\sin^2 \frac{\vartheta}{2}} \cdot n ,$$

worin $|S|$ der Strukturfaktor, n die Flächenzahl und $\frac{1}{\sin^2 \frac{\vartheta}{2}}$ dem Lorentzfaktor proportional ist.

Beim Parameterwert $u = 0{,}395$ genügt die Pyritstruktur (T_h^6) den Beobachtungen vollkommen, wie ersichtlich aus dem Photometer-

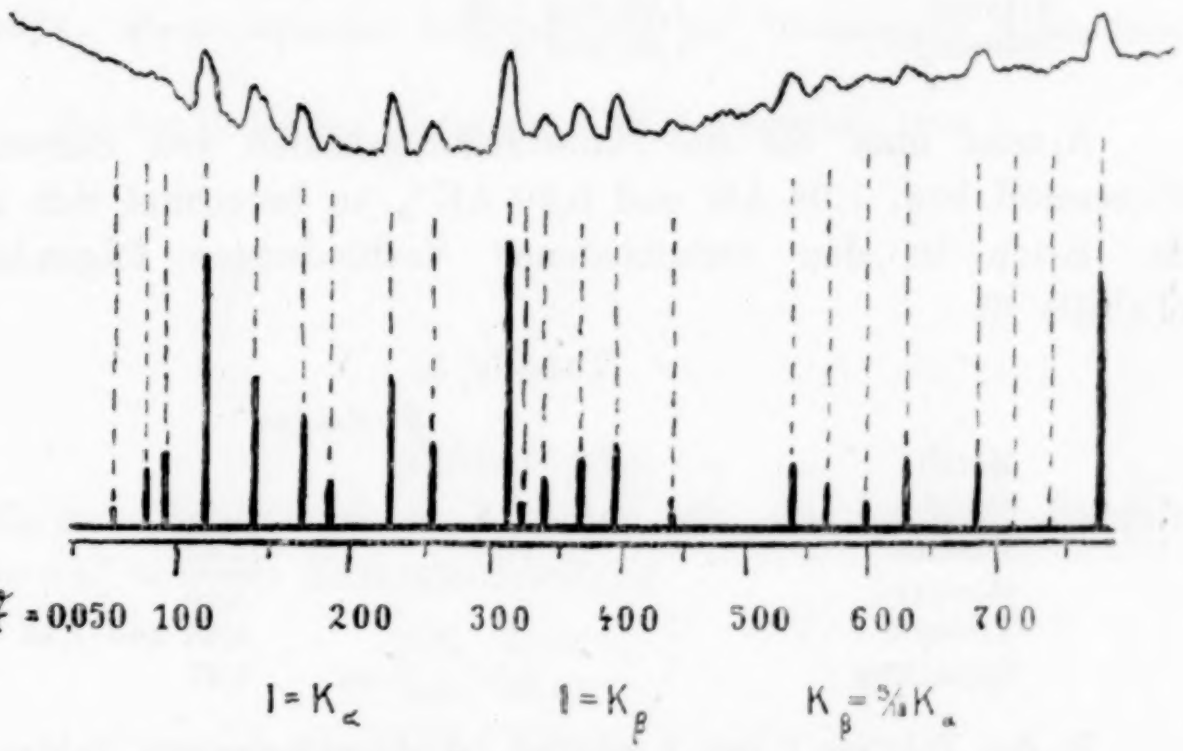


Fig. 1. Photometerdiagramm und berechnete Intensitäten von NiS_2.

diagramm in Fig. 1. Das Diagramm wurde aufgenommen mit einem selbstregistrierenden Apparat nach MOLL.[1])

Die Beobachtung zeigt keine Linien, die nicht vom Nickeldisulfid stammen können. Die Existenz dieser Verbindung unterliegt nach dem Vorhergehenden praktisch wohl keinem Zweifel.

CoS_2, auf ähnliche Weise hergestellt, besitzt eine Kubuskante $a = 5{,}64$ ÅE; die berechnete Dichte beträgt 4,55. Der Parameter u liegt in der Nähe von $u = 0{,}395$.

---

[1]) *Proc. of the Phys. Soc. London* **33** (1921), 207.

Bemerkenswert ist der kleine Wert der Pyritbasiskante. Die Distanz der Atome Fe und S weicht bedeutend ab von der betreffenden Entfernung in Pyrrhotin.

Über die Atomdistanzen in den Metallen Eisen, Kobalt, Nickel und ihren Verbindungen mit Schwefel und Sauerstoff ist folgendes bekannt (Tabelle 2).

Tabelle 2.

	Fe–Fe		Co–Co	Ni–Ni
Metall (α, β, γ) . .	2,48—2,54 ÅE		2,52	2,50
	Fe–S		**Co–S**	**Ni–S**
Sulfid	2,45		2,33	2,38
Disulfid	2,25	[2,47]	2,38	2,42
	Fe–O		**Co–O**	**Ni–O**
Monoxyd	2,15		2,14 [1])	2,09
Trioxyd	1,98 und 2,06			
Spinelltyp	1,80 und 2,07			

Nimmt man für die Atomwirkungsradien von Schwefel und Sauerstoff bzw. 1,04 ÅE und 0,60 ÅE [2]), so berechnet sich derselbe für Eisen in den verschiedenen Verbindungen folgendermaßen (Tabelle 3).

Tabelle 3.

	Fe-Radius		
Metall	1,25 ÅE		
Sulfid			1,41
Disulfid	1,21		[1,43]
Monoxyd			1,55
Trioxyd			1,38 und 1,46
Spinelltyp	1,20	und	1,47

In den Tabellen 2 und 3 gehören die eingeklammerten Zahlen zu dem im Text genannten hypothetischen Fe-Radius.

Nach der Tabelle 3 gruppieren sich die Wirkungsradien des Eisenatoms um zwei Mittelwerte, 1,22 und 1,43 ÅE. In welcher Weise diese Gruppierungsmöglichkeit mit der Umgebung des Atoms im Gitter, der Valenz, der Ladung oder dem Magnetismus zusammenhängt, ist jedoch nicht ganz klar.

Die Radien des Co und Ni zeigen in den Oxyden eine abweichende Größe; im ganzen sind sie ein wenig kleiner als die des Fe, ausgenommen bei den Disulfiden. Die Regel wäre indessen

[1]) Eigene Aufnahme; Steinsalzstruktur.

[2]) Vgl. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII, 1926.

auch in diesem Falle erfüllt, wenn auch im Pyrit das Eisen mit großem Radius auftreten würde:

$$1{,}43 + 1{,}04 = 2{,}47 \text{ (vgl. Tabelle 2 und 3).}$$

Herrn Prof. J. A. Grutterink sprechen wir auch an dieser Stelle unseren Dank aus für die Liebenswürdigkeit, womit er unsere Untersuchungen ermöglichte und unterstützte.

Zusammenfassung.

Die Existenz und die Struktur (Pyritstruktur) der Verbindungen CoS_2 und NiS_2 werden diskutiert. Es wird aufmerksam gemacht auf den abweichenden Wert des Fe-Wirkungsradius im Pyrit.

Delft, *Mineralogisches Laboratorium der Technischen Hochschule*

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Dezember 1926.

Nachtrag.

Während der Korrektur erhielten wir das Mineral Bravoit (Mechernich) von der Zusammenstellung

NiS_2	53,82 %
FeS_2	39,08
CoS_2	7,12
S	4,62

(Zbl. Min. 1926, 28).

Diese Sulfide bilden völlig Mischkristalle mit Pyrit-ähnlicher Struktur. Die Länge der Basiskante beträgt 5,57 ÅE, also gerade das arithmetische Mittel der zwei vorherrschenden Komponenten.

Über das Element der Atomnummer 61 (Florentium).

Von Luigi Rolla und Lorenzo Fernandes.

Zweite Mitteilung.

In einer vorhergehenden Abhandlung[1]) haben wir eingehend beschrieben, welche Fraktionierungsmethoden uns dazu führten, die Existenz des Elementes mit der Atomnummer 61 festzustellen, das letzte, das in der Gruppe der seltenen Erden unbekannt geblieben war.

In genannter Abhandlung haben wir erwähnt, daß die Nachforschungen, um das Element festzustellen, seit dem Jahre 1922 in Angriff genommen worden waren und daß im Juni 1924 das Vorhandensein des Elementes mittels Röntgenspektren (Absorptionsbanden der Serie K) erkannt wurde. In dieser Zeit war jedoch das uns zur Verfügung stehende Material sehr gering und stark durch das Vorhandensein anderer Elemente der seltenen Erden verunreinigt; zudem wies die Röntgenspektrographie eine recht geringfügige Konzentration des Elementes 61 auf.

Da wir ein reichlicheres Produkt, reiner und reicher hinsichtlich des in Frage stehenden Elementes, zu erhalten wünschten, begannen wir eine neue Untersuchung, deren Ergebnisse wir in der vorgenannten Abhandlung beschrieben haben. Da uns gleichzeitig daran gelegen war, die Priorität nicht zu verlieren, haben wir in einem versiegelten Päckchen unsere Ergebnisse an die „Reale Accademia dei Lincei“ gesandt, das die Ergebnisse enthielt, damit es in den akademischen Archiven aufbewahrt würde.

Gegenwärtig hat die röntgenographische Untersuchung von Frl. Prof. Brunetti[2]) über das neue Material die einwandfreie Bestätigung dessen ergeben, was wir vor zwei Jahren beobachtet haben. Wir haben das Päckchen entsiegelt, und die darin enthaltene Abhandlung ist in den Akademischen Akten veröffentlicht worden.

---

[1]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **157** (1926), 371.

[2]) Die Einzelheiten der röntgenographischen Untersuchung werden in einer Abhandlung von Frl. Prof. Brunetti veröffentlicht werden.

Da wir beabsichtigen, unsere Priorität bei der Entdeckung des in Frage stehenden Elementes zu bewahren, halten wir es für angebracht, nachfolgend den Text wiederzugeben:

Ein neues Element: Das Florentium (Atomnummer 61).

[Von dem Mitglied GARBASSO in versiegeltem Päckchen überreicht, Juni 1924.]

Die auf der Bildung der Doppelsulfate des Thalliums basierende Fraktionierungsmethode, die im Falle der yttrischen Erden[1]) sowie für die Abscheidung des Ceriums[2]) sehr gute Ergebnisse geliefert hatte, wurde auch auf die didymischen Erden ausgedehnt.

Man ging von 400 g im Handel erhältlichen Didymoxyds aus, das aus brasilianischem Monazit herrührte und alle cerischen Erden enthielt, sowie kleinere Mengen von Gadolinium und terbischen Erden. (Es wurde uns von der Firma de Haen geliefert). Die in Sulfate transformierten Oxyde wurden mit Tl_2SO_4 aufgearbeitet und man erhielt einen kristallinischen Niederschlag von gelber Farbe, wegen des Vorhandenseins von cerischem Sulfat. Die an der Oberfläche befindliche Lösung wurde kristallisiert, bis man weitere 5 Fraktionen erhalten hatte. Die verschiedenen Kristallisationen wurden kalt in leicht durch H_2SO_4 angesäuertem Wasser gewaschen und kristallisiert.

Während der Kontrolle der Fraktionierung, die mittels der Absorptionsspektren vorgenommen wurde, haben wir beobachten können, daß die für das Neodymium als charakteristisch geltenden Streifen sich abweichend verhielten, so daß, während die Fraktionen der Köpfe sich mit Praseodymium anreicherten, zwei Streifen an Intensität zunahmen, zwei schwächer wurden.

Das ließ vermuten, daß man es mit einem neuen Elemente zu tun habe, das logischerweise zur Gruppe des Ceriums gehören und ähnliche Eigentümlichkeiten besitzen müsse wie das Neodym und Samarium.

In unserem Falle konnte, wie in anderen ähnlichen, ein direkter Nachweis vom Vorhandensein des neuen Elementes durch röntgenspektrographische Maßnahmen geführt werden. Wir verdanken die Spektrographien dem Entgegenkommen des Frl. Prof. BRUNETTI in Arcetri, die sich der experimentellen Hilfsmittel des Physikalischen Institutes bediente. Die Spektrographien (die in einer besonderen

---

[1]) ROLLA, CUTTICA und FERNANDES, *Gazz. Chim. Ital.* **54** (1924), 617.

[2]) L. FERNANDES, *Gazz. Chim. Ital.* **54** (1924), 623.

Abhandlung veröffentlicht werden) erweisen das Vorhandensein des in Frage stehenden Elementes.

Für dieses Element der Atomnummer 61 schlagen wir den Namen „Florentium“ vor, dessen Zeichen Fr wäre.

Augenblicklich arbeiten wir mit großen Massen von Monazit, um das Element abzuscheiden, das sich in der Natur nur in verschwindend kleinen Mengen vorfindet. Das so geringe Vorhandensein erklärt das negative Ergebnis, zu dem GÜNTHER und STRANSKI[1]) kürzlich gelangten, die auf röntgenographischem Wege die Fraktionen prüften, in denen die Elemente, die zwischen den Atomnummern 60 und 66 liegen, konzentriert waren.

Somit könnte es nach den Untersuchungen HADDING's[2]) scheinen, daß das Fluocerit es enthalten müsse.

Hiermit haben wir die Priorität unserer Mitteilung erwiesen und die Bestätigung ihrer Richtigkeit durch die neuen Untersuchungen erhalten. Letztere haben zu einem reicheren und reineren Material geführt, von welchem von Frl. BRUNETTI Spektrographien erlangt wurden, die den Absorptionsstreifen K aufwiesen, der dem Element der Atomnummer 61 zugeschrieben wurde. Deshalb erheben wir Anspruch auf die Priorität unserer Entdeckung und bestehen auf unserem Vorschlag, daß das Element 61 den Namen Florentium erhält und mit Fr bezeichnet wird.

---

[1]) *Z. phys. Chem.* **106** (1923), 440.
[2]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **122** (1922), 195.

Florenz, *Chemisches Institut der königl. Universität, Oktober 1926*

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Dezember 1926.

Über Verbindungen des 6wertigen Urans mit aromatischen Oxysäuren.

Von R. Weinland und K. Hager.

In Gemeinschaft mit H. Mai[1]) hatte der eine von uns beobachtet, daß man aus Uranylnitrat, überschüssiger Salicylsäure, Ammoniak oder organischen Basen in alkoholischer Lösung Uran(6)-salicyl-säure-verbindungen bekommt, welche auf ein Atom Uran drei Salicylsäurereste und die betreffende Base enthalten und insofern Interesse beanspruchen, als die einen von ihnen gelb, die anderen orangerot gefärbt sind. Es handelt sich bei beiden um isomere Anionen. Etwas früher beschrieb L. Fernandes[2]) Alkalisalze roter Salicylsäure-uran(6)-anionen mit zwei Salicylsäureresten auf ein Atom Uran, die er aus Salicylsäure und überschüssigem Alkalipyrouranat darstellte.

Wir (R. Weinland und K. Hager) haben die Untersuchung der von H. Mai erstmals beobachteten gelben und orangeroten Komplexe mit drei Salicylsäureresten fortgesetzt und berichten hierüber im folgenden.

H. Mai hatte ein rein gelbes Pyridinsalz und je ein orangerotes Ammonium- sowie Äthylendiaminsalz erhalten. Für die Formulierung dieser Verbindungen ist es wesentlich, ob die Carboxylgruppe oder die Phenolhydroxylgruppe der Salicylsäure mit dem Uranylhydroxyd

$$O_2U(OH)_2$$

reagiert hat.

Aus einer großen Arbeit von A. Müller[3]) über Uranylsalze organischer Säuren und einiger Phenole geht hervor, daß, wenn die Carboxylgruppe auf das Uranylhydroxyd eingewirkt hat, stets rein gelbe Verbindungen entstehen, daß dagegen das Uranylsalicylat rotbraun ist und ebenso ein Uranylbrenzcatechinat. Dagegen

---

[1]) H. Mai, Über Wolframsäure-brenzcatechin (pyrogallol)-, sowie über Uranyl-salicylsäureverbindungen. Inaug. Diss. Würzburg 1925.

[2]) *Gazz. chim. It.* **54** (1924), 770.

[3]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **109** (1920), 235.

ist das Uranyl-p- und -m-oxybenzoat, ebenso wie das Benzoat selbst rein gelb. Hieraus muß man schließen, daß bei der gelben Pyridinverbindung von H. Mai die Carboxylgruppe der Salicylsäure mit dem Uranylhydrat reagiert hat, während bei der orangefarbigen die Phenolhydroxylgruppen der drei Salicylsäurereste an der Reaktion teilgenommen haben. Auch L. Fernandes formuliert seine roten Disalicylato-komplexe als durch Kupplung mit der Phenolhydroxylgruppe entstanden: $O_2U(OC_6H_4COO)_2Me_2^1$.

Um hierüber Gewißheit zu bekommen, haben wir (R. Weinland und K. Hager) fürs erste eine Verbindung aus Uranylnitrat, Salicylsäure-methyl-ester und Pyridin dargestellt. Sie erwies sich als rein rot, über ihre Konstitution kann kein Zweifel bestehen, denn es können nur die Phenolhydroxylgruppen mit dem Uranylhydroxyd in Reaktion getreten sein:

I. $[O_2U(OC_6H_4COOCH_3)_2]$ + Pyridin (rot).

Hierher gehören noch zwei von uns erhaltene Verbindungen, die ebenfalls zwei Salicylsäurereste enthalten und rot sind, nämlich ein Anilinsalz (II) und ein Piperidinsalz (III):

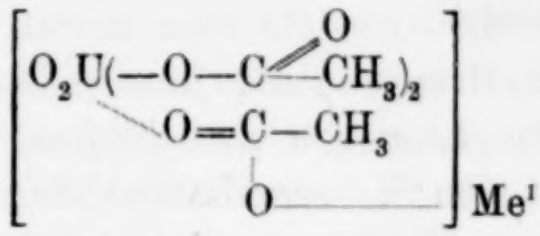
II. $[O_2U(OC_6H_4COO)_2]H_2 \cdot NH_2C_6H_5$;
III. $[O_2U(OC_6H_4COO)_2]H_2 \cdot NC_5H_{11}$.

Sodann stellten wir fest, daß der Tribenzoato-komplex, sowie der Tri-m- und -p-oxybenzoato-komplex durchweg gelb waren.

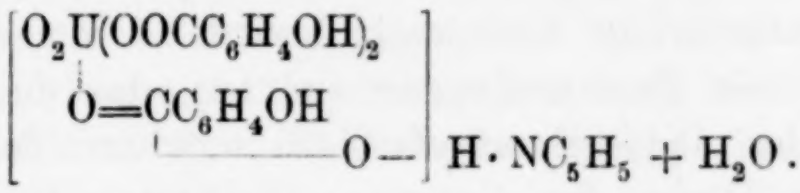
Hierbei zeigte sich zwischen diesen einerseits und den Salicylsäurekomplexen andererseits der bedeutende Unterschied, daß bei der Darstellung dieser Verbindungen die Lösungen der ersteren stets gelb waren, während die Lösungen der Salicylsäurekomplexe — mochten die erhaltenen Salze gelb oder orangerot gefärbt sein — immer rot waren. Ebenso lösen sich die Salze mit gelben Tri-m- und -p-oxybenzoato-komplexen mit gelber Farbe, während auch die gelben Tri-salicylato-komplexe rote Lösungen geben.

Hiernach hat bei den gelben Tri-salicylato-komplexen die Carboxylgruppe mit dem Uranylhydroxyd reagiert, und diese Salze stellen Verbindungen von Uranylsalicylat mit dem Salicylat der betreffenden Base vor, genau entsprechend etwa dem Uranyl-natriumacetat. Nach den jetzigen Auffassungen der Komplexchemie liegt derartigen Salzen ein komplexes Anion, welches aus dem Metallatom und den gesamten Säureresten besteht, zugrunde, während das Natriumatom das Kation bildet. Einer der Säurereste ist mit einer

Nebenvalenz und zwar durch ein Sauerstoffatom der Carboxylgruppe an das Uran gebunden:



Entsprechend wäre das obenerwähnte Tri-salicylato-pyridinsalz (Nr. IV) von H. Mai konstituiert:



Zu diesen gelben Salzen gehören die folgenden von uns dargestellten Verbindungen, nämlich: einmal das obenerwähnte Tribenzoatosalz und die Verbindungen mit m- und p-Oxybenzoesäure, sowie einige Trisalicylatosalze:

V.	Ammoniumsalz	des	Tribenzoato-komplexes,
VI.	„	„	Tri-p-oxybenzoato-komplexes,
VII.	Anilinsalz	„	„
VIII.	o-Toluidinsalz	„	„
IX.	Pyridinsalz	„	„
X.	Piperidinsalz	„	„
XI.	Pyridinsalz	„	Tri-m-oxybenzoato-komplexes,
XII.	Anilinsalz	„	„
XIII.	Triäthylaminsalz	„	Trisalicylato-komplexes,
XIV.	o-Toluidinsalz	„	„
XV.	m-Nitranilinsalz	„	„
XVI.	Toluylendiaminsalz	„	„

Wie oben erwähnt, hatte H. Mai zwei orangerote Trisalicylatosalze, nämlich vom Ammonium und Äthylendiamin, beobachtet. Die Verbindungen dieser Gruppe entstehen unter denselben Bedingungen wie die der gelben Reihe. Es ist lediglich von der Base abhängig, ob man ein gelbes Salz der vorhergehenden Reihe oder ein orangegefärbtes Salz bekommt. Wir erhielten von derselben Base niemals sowohl ein gelbes als ein orangefarbiges Salz. Die folgenden Salze waren orangerot:

XVII. Kalium-, XVIII. Barium-, XIX. Ammonium-,
XX. Methylamin-, XXI. Guanidinsalz.

Wie man sieht, bilden die starken Basen hauptsächlich Salze der orange gefärbten Reihe, während die gelbe Reihe schwache Basen als Kationen enthält.

Die Salze dieser Gruppe sind, je nachdem sie sich aus erkaltenden oder heißen Lösungen ausscheiden, hell- oder dunkelorangefarbig. Dies ist vom Wassergehalt abhängig. Die hellorangefarbigen sind reicher an Wasser als die dunkelorangefarbigen, z. B. enthält das hellorangefarbige Ammoniumsalz 13 Moleküle Wasser, das dunkelorangefarbige 9 Moleküle, ebenso ist es beim Kaliumsalz. Das hellorangefarbige Bariumsalz besitzt 14 Moleküle Wasser (was an sich für ein Bariumsalz sehr viel ist), das dunkelorangefarbige 10 Moleküle. Die hellorangefarbigen verwittern leicht an der Luft und werden hierbei dunkelorange. Stellt man das Bariumsalz, das in solcher Weise unter Dunkelfärbung Wasser abgegeben hat, in eine mit Wasserdampf gesättigte Atmosphäre, so wird es im Laufe weniger Stunden unter Wasseraufnahme wieder hellorange.

Es fragt sich, wie bei dieser Reihe die Salicylsäurereste mit dem Uranyl vereinigt sind. Bei den Salzen mit zwei Salicylsäureresten (Nr. I, II, III), die rein rot sind, geschieht dies lediglich (s. oben S. 194) mittels des Phenolsauerstoffatoms, bei den rein gelben Salzen mit drei Säureresten im Anion ist es dagegen die Carboxylgruppe, die die Bindung bewirkt.

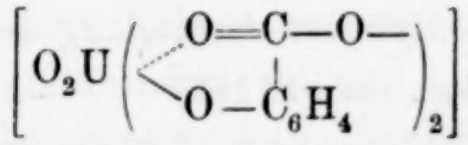
Der rote Einschlag der orangefarbigen Trisalicylatosalze ist demnach höchstwahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß bei ihnen entweder eine (a) oder beide (b) Hydroxylgruppen des Uranylhydroxyds mit der Phenolhydroxylgruppe der Salicylsäure reagiert haben. Wenn dies nur bei einem Molekül Salicylsäure der Fall ist, kann das andere Molekül mittels der Carboxylgruppe gebunden sein; das dritte Molekül Salicylsäure ist wohl in beiden Fällen durch eine Nebenvalenz der Carboxylgruppe, wie bei der gelben Reihe, mit dem Uranatom vereinigt:

a) $\left[O_2U \begin{matrix} O \cdot C_6H_4 \cdot COOH \\ OOC \cdot C_6H_4 \cdot OH \\ O{=}C \cdot C_6H_4 \cdot OH \end{matrix} \right] H,$ b) $\left[O_2U \begin{matrix} (-OC_6H_4 \cdot COOH)_2 \\ O{=}C \cdot C_6H_4 \cdot OH \end{matrix} \right] \cdot H$

Zwischen beiden Möglichkeiten läßt sich vorläufig nicht entscheiden. Auch wäre es immerhin möglich, daß das dritte Molekül Salicylsäure durch eine Nebenvalenz des Sauerstoffatoms der Phenolhydroxylgruppe mit dem Uranatom vereinigt ist.

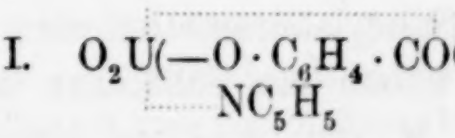
Die oben angeführte Tatsache, daß die starken Basen meistens orangefarbige, die schwachen dagegen gelbe Trisalicylatosalze bilden, läßt sich vielleicht darauf zurückführen, daß die starken Basen die Carboxylgruppe in Anspruch nehmen, so daß die Phenolhydroxylgruppen mit dem Uranylhydroxyd reagieren können, wodurch die roten Salze des Disalicylato-anions und die orangeroten des Trisalicylato-anions zustande kommen. Die schwachen Basen dagegen beanspruchen die Carboxylgruppe nur wenig, so daß diese imstande ist, mit den Uranylhydroxylgruppen zu reagieren, wodurch die gelben Salze entstehen.

Daß die Salicylsäure außer den gelben auch rote Komplexe bildet, rührt somit von ihrer Phenolhydroxylgruppe her. Aber da die m- und p-Oxybenzoesäure nur gelbe Anionen liefert (auch in Lösung), muß bei der Salicylsäure außerdem noch die Orthostellung der Hydroxyl- zur Carboxylgruppe eine Rolle spielen. Dies wird so zu deuten sein, daß bei den roten bzw. orangeroten Salicylatosalzen das Uranatom zu einem Sauerstoffatom der Carboxylgruppe eine Nebenvalenz äußert, wodurch ein 6gliedriger Ring entsteht, z. B. bei Nr. II:



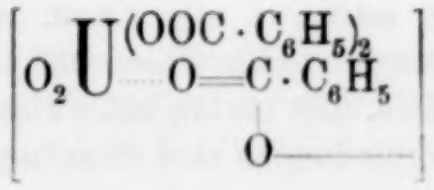
II. $\left[O_2U\left(\begin{matrix}O{=}C{-}O-\\ O-C_6H_4\end{matrix}\right)_2\right]H_2 \cdot NH_2C_6H_5$.

Hierbei ist die Koordinationszahl des Urans teils 6, wie bei dem angeführten Salz, teils aber auch 7, wie bei der Verbindung mit dem Salicylsäuremethylester, die noch ein Molekül Pyridin enthält, welches nicht anders als durch eine Nebenvalenz des Stickstoffatoms an das Uran gebunden sein kann:



I. $O_2U\begin{matrix}(-O \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_3)_2\\ NC_5H_5\end{matrix}$.

Läßt man bei den orangeroten Trisalicylatosalzen nur ein Molekül Salicylsäure mit der Phenolhydroxylgruppe reagieren, so bekommt das Uranatom die K. Z. 6, findet dagegen die Bindung des Uranyls an zwei Moleküle Salicylsäure durch die Phenolsauerstoffatome statt, so kommt dem Uran die K. Z. 7 zu. Bei den gelben Salzen, z. B. dem Tribenzoato-ammoniumsalz (Nr. V) besitzt das Uran die K. Z. 5:



V. $\left[O_2U\begin{matrix}(OOC \cdot C_6H_5)_2\\ O{=}C \cdot C_6H_5\\ O\!\!-\!\!-\end{matrix}\right]NH_4$.

Bemerkenswert an den gelben bzw. orangeroten Trisalicylatosalzen ist die aufgefundene Isomerie ihrer Anionen. Sie gehört zu der bei Metallkomplexverbindungen seltenen Strukturisomerie. Eigentümliche Isomerieverhältnisse hatten W. u. K. Zimmermann[1]) früher auch bei den Salicylato-molybdänaten beobachtet.

Wir bemerken schließlich, daß die Hydroxylgruppen der Molybdän-[2]) und Wolframsäure[3]) nur mit Phenolhydroxylgruppen reagieren, sei es beim Brenzcatechin und Pyrogallol, sei es bei der Salicylsäure[4]), daß dagegen hierzu die Carboxylgruppe allein nicht imstande ist.

Das Uranylhydroxyd jedoch ist ein amphoterer Elektrolyt, es kann sowohl als Base wie als Säure sich verhalten. Hieraus erklärt sich seine Fähigkeit, als Base mit Carboxylgruppen zu reagieren, aber andererseits ist es auch imstande, mit gewissen Phenolhydroxylgruppen in Reaktion zu treten. Dies ist der Grund für die große Mannigfaltigkeit der Komplexe, die das Uranylhydroxyd mit Salicylsäure zu bilden vermag.

Versuchsteil.

I.[5]) Uranyl-salicylsäuremethylester-verbindung + 1 Pyridin (rot).

(Vgl. oben S. 194.)

Man fügt zu einer Mischung von 15 g Salicylsäuremethylester ($^1/_{10}$ Mol) und 7,9 g Pyridin ($^1/_{10}$ Mol) tropfenweise unter Umrühren eine konzentrierte Lösung von Uranylnitrat-hexahydrat in Äther so lange hinzu, bis eben eine rote Ausscheidung beginnt. Dann läßt man die tiefrote Lösung an der Luft stehen, wobei im Laufe mehrerer Tage die in Rede stehende Verbindung auskristallisiert. Man saugt ab, wäscht mit Salicylsäuremethylester und stellt über Schwefelsäure ins Vakuum neben ein Schälchen mit diesem Ester.

Rote Kriställchen, u. d. M. rechtwinklige, ziemlich dicke Tafeln, in dünner Schicht gelb durchscheinend, in dicker orangerot.

Die Verbindung riecht nach Salicylsäuremethylester und Pyridin, hält sich jedoch im verschlossenen Gläschen gut. An der Luft zersetzt sie sich allmählich und wird dabei schmutziggelb.

Löst sich unzersetzt nur in Salicylsäuremethylester, wird da-

---

[1]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **108** (1919), 257.

[2]) W. u. F. Gaisser, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **108** (1919), 231.

[3]) W. u. H. Mai, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **150** (1926), 177.

[4]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **108** (1919), 257; **150** (1926), 185.

[5]) Die Nummern der Verbindungen sind dieselben wie im allgemeinen Teil.

gegen von Alkohol und Äther zersetzt und von Wasser überhaupt nicht angegriffen.

Analysen.

Durch vorsichtiges Veraschen im Porzellantiegel erhält man das Uran als U_3O_8, das man wägt.

0,4378 g Subst.: 0,1868 g U_3O_8. — 0,3392 g Subst.: 0,1430 g U_3O_8. — 1,9049 g Subst.: 31,9 cm³ n/10 HCl.[1]) — 0,4570 g Subst.: 0,6657 g CO_2, 0,1228 g H_2O.

$O_2U(OC_6H_4COOCH_3)_2 + 1\,Pyr$ (651,4).

Ber.: U 36,57, Pyr 12,14, C 38,7, H 3,0.
Gef.: U 36,12, Pyr 13,2, C 38,0, H 3,0.
35,8

II. Anilin-disalicylato-uranat (rot).

(Vgl. oben S. 194.)

Man löst 14 g S.s.[2]) ($^1/_{10}$ Mol) nebst 9,3 g Anilin ($^1/_{10}$ Mol) in 400 cm³ Wasser kochend heiß und fügt eine ebenfalls heiße Lösung von 5 g $UO_2(NO_3)_2 + 6H_2O$ ($^1/_{100}$ Mol) hinzu, wodurch die Lösung eine tiefrote Farbe annimmt. Hierauf stellt man das Becherglas in ein siedendes Wasserbad, wobei im Laufe mehrerer Stunden die in der Überschrift genannte Verbindung auskristallisiert. Man saugt ab, wäscht mit kaltem Wasser und trocknet über Schwefelsäure.

Hellrotes, kristallinisches Pulver, u. d. M. orangebraune, häufig sechsseitige, gerade abgeschnittene Säulchen.

Ist sehr schwer löslich in Wasser und Äther, löst sich dagegen in Methyl- und Äthylalkohol und zwar in ersterem leichter als in letzterem. Die Farbe der Lösung in Methylalkohol ist dunkelorange, die in Äthylalkohol hellorange.

Analysen.

Zur Bestimmung der S.s. löst man das Salz in verdünnter Salzsäure und schüttelt die S.s. zwei- bis dreimal mit Äther aus. Die vereinigten Ätherausschüttelungen verdampft man bei mäßiger Temperatur und trocknet die S.s. bei 60° bis 80° bis zur Gewichtskonstanz. Die erhaltene S.s. ist meist vollkommen weiß. Diese Art der Bestimmung der S.s. hat sich bei diesen Salzen gut bewährt; sie ist für den vorliegenden Zweck genügend genau.

0,5307 g Subst.: 0,2290 g U_3O_8. — 0,7230 g Subst.: 0,3254 g S.s. — 1,3940 g Subst.: 0,5995 g S.s. — 0,4802 g Subst.: 8,7 cm³ N (9°, 774 mm).

$[O_2U(OC_6H_4COO)_2]H_2 \cdot H_2N \cdot C_6H_5$ (637,4).

Ber.: U 37,37, S.s. 43,32, N 2,19.
Gef.: U 36,6, S.s. 45,0, N 2,28.
43,0

[1]) Pyridinbestimmung durch Destillation aus alkalischer Lösung und Titration mit Methylorange als Indicator, nach *Z. anorg. Chem.* 80 (1912), 428.

[2]) S.s. = Salicylsäure.

III. Piperidin-disalicylato-uranat (rot).

(Vgl. oben S. 194.)

Man löst 14 g S.s. ($^1/_{10}$ Mol) nebst 8,5 g Piperidin ($^1/_{10}$ Mol) in 350 cm³ Wasser in der Siedehitze und setzt eine heiße wäßrige Lösung von 5 g Uranylnitrathexahydrat ($^1/_{100}$ Mol) hinzu. Man stellt die rote Lösung wie bei Nr. II in ein siedendes Wasserbad, wobei im Laufe mehrerer Stunden das Piperidinsalz sich ausscheidet. Man wäscht mit kaltem Wasser und trocknet über Schwefelsäure im Vakuum.

Hellrotes, kristallinisches Pulver, u. d. M. körnige, oktaedrische und würflige, orangefarbige Kriställchen. Löst sich ziemlich gut in Methyl-, weniger gut in Äthylalkohol, kaum in Wasser und gar nicht in Äther.

Analysen.

1,2122 g Subst.: 0,5386 g U_3O_8. — 1,8344 g Subst.: 0,7943 g S.s. — 2,7872 g Subst.: 44,16 cm³ n/10 HCl.[1])

$[O_2U(OC_6H_4COO)_2]H_2 \cdot NC_5H_{11}$ (629,4).

Ber.: U 37,85, S.s. 43,87, Piperidin 13,52.
Gef.: U 37,7, S.s. 43,3, Piperidin 13,5.

IV. Pyridin-trisalicylato-uranat + 1 H_2O (gelb).

(Vgl. oben S. 195.)

Man löst 14 g S.s. ($^1/_{10}$ Mol) nebst 7,9 g Pyridin ($^1/_{10}$ Mol) in 300—500 cm³ heißem Wasser, fügt 5 g Uranylnitrat-hexahydrat, gelöst in wenig heißem Wasser, hinzu und verfährt weiter wie bei den vorher beschriebenen Salzen Nr. II und III. Die Lösung dieser Verbindung ist tiefrot, ebenso diejenige der anderen Salze dieser gelben Reihe, mit Ausnahme der Verbindungen der m- und p-Oxybenzoesäure und der Benzoesäure.

Gelbe, körnige, sehr kleine Kriställchen, u. d. M. beinahe farblos.

Die Löslichkeit nimmt in der Reihenfolge Methylalkohol—Äthylalkohol—Wasser ab. Je löslicher das Salz in dem betreffenden Lösungsmittel ist, desto dunkler orangefarbig ist die Lösung.

Analysen.

0,6982 g Subst.: 0,2528 g U_3O_8. — 1,0991 g Subst.: 0,5890 g S.s. — 0,9934 g Subst.: 11,2 cm³ n/10 HCl.

$[O_2U(OOC \cdot C_6H_4OH)_3]H \cdot Pyr + 1H_2O$ (779,4).

Ber.: U 30,56, S.s. 53,14, Pyr 10,14.
Gef.: U 30,59, S.s. 53,6, Pyr 9,5.

[1]) Piperidinbestimmung durch längere Destillation aus alkalischer Lösung und Titration mit Methylorange als Indicator.

V. Ammonium-tribenzoato-uranat (gelb).

(Vgl. oben S. 195.)

Man neutralisiert eine Lösung von 11 g Benzoesäure ($^1/_{10}$ Mol) in 200 cm³ heißem Wasser nicht ganz mit Ammoniak und fügt 5 g Uranylnitrat-hexahydrat ($^1/_{100}$ Mol), in heißem Wasser gelöst, hinzu und stellt aufs Wasserbad. Aus der in diesem Falle gelben Lösung scheidet sich beim Abkühlen das in Rede stehende Salz aus. Man wäscht mit wenig kaltem Wasser und läßt auf Ton an der Luft trocknen.

Gelbe Blättchen, u. d. M. von der Form sehr gut ausgebildeter blaßgelber Rhomben. Löslich in Wasser und Alkohol.

Analysen.

0,5986 g Subst.: 0,2550 g U_3O_8. — 1,5415 g Subst.: 0,8380 g Benzoesäure. — 1,4872 g Subst.: 20,75 cm³ n/10 HCl. — 1,3981 g Subst.: 21,96 cm³ n/10 HCl.

$[O_2U(OOCC_6H_5)_3]NH_4$ (651,4).

Ber.: U 36,57, Benzoesäure 56,21, NH_3 2,61.
Gef.: U 36,2, „ 54,4, NH_3 2,4. 2,6

VI. Ammonium-tri-p-oxybenzoato-uranat + $3H_2O$ (gelb).

(Vgl. oben S. 195.)

Man neutralisiert eine Lösung von 14 g p-Oxybenzoesäure ($^1/_{10}$ Mol) in 200 cm³ heißem Wasser nicht ganz mit Ammoniak, fügt 5 g Uranylnitrat-hexahydrat, in wenig heißem Wasser gelöst, hinzu und läßt auf dem Wasserbad erkalten. Hierbei scheidet sich aus der gelben Lösung das Ammoniumsalz aus. Man wäscht mit wenig kaltem Wasser und trocknet über Calciumchlorid.

Leuchtend gelbes, kristallinisches Pulver, u. d. M. gerade abgeschnittene, sechsseitige, lange, schlanke, blaßgelbe Säulchen. Ist in heißem Wasser, Methyl- und Äthylalkohol leicht löslich mit gelber Farbe, färbt Äther schwach blaßgelb an.

Analysen.

0,5230 g Subst.: 0,1910 g U_3O_8. — 0,9645 g Subst.: 0,5204 g p-Oxybenzoesäure. — 1,4263 g Subst.: 19,65 cm³ n/10 HCl. — 0,6027 g Subst.: 0,0427 g H_2O.[1])

$[O_2U(OOCC_6H_4OH_{(1,4)})_3]NH_4 + 3H_2O$ (753,4).

Ber.: U 31,61, p-Oxybenzoesäure 54,96, NH_3 2,26, H_2O 7,17.
Gef.: U 31,0, „ 54,0, NH_3 2,3, H_2O 7,1.

[1]) Das Salz verliert wie alle übrigen wasserhaltigen im Vakuum über Schwefelsäure das gesamte Wasser.

VII. Anilin-tri-p-oxybenzoato-uranat + $4H_2O$ (gelb).

(Vgl. oben S. 195.)

Man fügt zu einer Lösung von 14 g ($^1/_{10}$ Mol) p-Oxybenzoesäure und 9,3 g ($^1/_{10}$ Mol) Anilin in 200 cm^3 heißem Wasser 5 g Uranylnitrat-hexahydrat ($^1/_{100}$ Mol), in wenig Wasser gelöst, hinzu und läßt langsam erkalten. Dabei scheidet sich das in Rede stehende Salz aus. Man saugt ab, wäscht mit wenig kaltem Wasser und trocknet an der Luft.

Blaßgelbes, kristallinisches Pulver, u. d. M. Blättchen von Rhomboidform, welche einzeln farblos, aufeinandergeschichtet aber blaßgelb sind. Die Löslichkeit ist wie die des Salzes Nr. VI.

Analysen.

1,1043 g Subst.: 0,3553 g U_3O_8. — 0,6874 g Subst.: 0,3334 g p-Oxybenzoesäure. — 1,4306 g Subst.: 15,9 cm^3 n/10 HCl.[1]) — 0,8093 g Subst.: 0,0726 g H_2O.

$[O_2U(OOC \cdot C_6H_4OH_{(1,4)})_3]H \cdot NH_2C_6H_5 + 4H_2O$ (847,5).

Ber.: U 28,11, p-Oxybenzoesäure 48,87, NH_3 2,05, H_2O 8,50.
Gef.: U 27,3, „ 48,5, NH_3 1,9, H_2O 9,0.

VIII. o-Toluidin-tri-p-oxybenzoato-uranat + $3H_2O$ (gelb).

(Vgl. oben S. 195.)

Man verfährt bei der Darstellung, wie bei Salz Nr. VII, wobei man als Base 10,7 g frisch destilliertes o-Toluidin nimmt.

Gelbes, kristallinisches Pulver, u. d. M. kurze, fast farblose Stäbchen. Die Löslichkeit entspricht der der vorhergehenden Verbindungen der p-Oxybenzosäure.

Analysen.

0,6777 g Subst.: 0,2203 g U_3O_8. — 1,0014 g Subst.: 0,4880 g p-Oxybenzoesäure. — 1,0965 g Subst.: 13,25 cm^3 n/10 HCl. — 5,1475 g Subst.: 0,3625 g H_2O.

$[O_2U(OOC \cdot C_6H_4OH_{(1,4)})_3]H \cdot NH_2(CH_3)C_6H_{4(1,2)} + 3H_2O$ (843,5).

Ber.: U 28,24, p-Oxybenzoesäure 49,10, NH_3 2,13, H_2O 6,39.
Gef.: U 27,6, „ 48,6, NH_3 2,05, H_2O 7,1.

IX. Pyridin-tri-p-oxybenzoato-uranat + $4H_2O$ (gelb).

(Vgl. oben S. 195.)

Die Darstellung dieses Salzes entspricht der der Salze Nr. VII und VIII, wobei man 7,9 g Pyridin ($^1/_{10}$ Mol) zusetzt.

Gelbes, kristallinisches Pulver mit einem ganz schwachen Stich ins Grünliche, u. d. M. einzelne oder verwachsene farblose Stäbchen.

---

[1]) Zur Bestimmung des Anilins wurde nach KJELDAHL verfahren.

In der Löslichkeit unterscheidet es sich nicht von den vorhergehenden Salzen dieser Gruppe.

Analysen.

0,7488 g Subst.: 0,2512 g U_3O_8. — 0,4334 g Subst.: 0,2155 g p-Oxybenzoesäure. — 1,0932 g Subst.: 13,0 cm³ n/10 HCl. — 2,3387 g Subst.: 0,2505 g H_2O.

$[O_2U(OOC \cdot C_6H_4OH_{(1,4)})_3]H \cdot Pyr + 4H_2O$ (833,5).

Ber.:	U 28,58,	p-Oxybenzoesäure 49,69,	Pyr 9,48,	H_2O 8,65.
Gef.:	U 28,5,	„ 49,7,	Pyr 9,4,	H_2O 8,8.

X. Piperidin-tri-p-oxybenzoato-uranat + $3H_2O$ (gelb).

(Vgl. oben S. 195.)

Zur Darstellung dieses Piperidinsalzes verfährt man wie bei den Salzen Nr. VII—IX, verwendet aber 8,5 g Piperidin ($^1/_{10}$ Mol).

Gelblichweißes kristallinisches Pulver, u. d. M. Anhäufungen von flachen, fast farblosen Blättchen. Lösungsmitteln gegenüber verhält es sich wie die übrigen Tri-p-oxybenzoato-uranate.

Analysen.

0,3730 g Subst.: 0,1253 g U_3O_8. — 1,4265 g Subst.: 0,7407 g p-Oxybenzoesäure. — 1,1437 g Subst.: 13,9 cm³ n/10 HCl. — 1,0657 g Subst.: 0,0937 g H_2O.

$[O_2U(OOC \cdot C_6H_4OH_{(1,4)})_3]H \cdot NC_5H_{11} + 3H_2O$ (821,5).

Ber.:	U 29,00,	p-Oxybenzoesäure 50,41,	Piperidin 10,35,	H_2O 6,57.
Gef.:	U 28,6,	„ 51,0	„ 10,4,	H_2O 8,6.

XI. Pyridin-tri-m-oxybenzoato-uranat + $7H_2O$ (gelb).

(Vgl. oben S. 195.)

Man verfährt wie bei Nr. IX, indem man m-Oxybenzoesäure nimmt.

Hellgelbes, kristallinisches Pulver, u. d. M. gut ausgebildete Stäbchen, die oft verwachsen sind. Löslich in Äthyl- und Methylalkohol sowie in Wasser mit gelber Farbe.

Analysen.

0,4846 g Subst.: 0,1522 g U_3O_8. — 0,6354 g Subst.: 0,1986 g U_3O_8. — 1,4951 g Subst.: 0,6992 g m-Oxybenzoesäure. — 0,7884 g Subst.: 9,46 cm³ n/10 HCl. — 1,3006 g Subst: 0,1852 g H_2O.

$[O_2U(OOC \cdot C_6H_4OH_{(1,3)})_3]H \cdot Pyr + 7H_2O$ (887,5).

Ber.:	U 26,84,	m-Oxybenzoesäure 46,66,	Pyr 9,58,	H_2O 14,21.
Gef.:	U 26,64, 26,50	„ 46,5,	Pyr 9,5,	H_2O 14,25.

XII. Anilin-tri-m-oxybenzoato-uranat (gelb).

(Vgl. oben S. 195.)

Bei der Darstellung verfährt man wie bei der des Salzes Nr. VII, nimmt jedoch 14 g m-Oxybenzoesäure.

Gelbes, u. d. M. fast farbloses, kristallinisches Pulver. Die Löslichkeit entspricht der des vorhergehenden Salzes.

Analysen.

1,0795 Subst.: 0,4000 g U_3O_8. — 1,1350 g Subst.: 0,5905 g m-Oxybenzoesäure. — 0,6194 g Subst.: 8,04 cm³ n/10 HCl.[1])

$[O_2U(OOC \cdot C_6H_4OH_{(1,3)})_3]H \cdot NH_2C_6H_5$ (775,1).

Ber.: U 30,72, m-Oxybenzoesäure 53,41, NH_3 2,19.
Gef.: U 31,4 „ 52,0, NH_3 2,2.

XIII. Triäthylamin-tri-salicylato-uranat (gelb).

(Vgl. oben S. 195.)

Man löst 14 g S.s. ($^1/_{10}$ Mol) unter Zusatz von 10 g Triäthylamin ($^1/_{10}$ Mol) in 300 cm³ heißem Wasser und fügt 5 g Uranylnitrat-hexahydrat ($^1/_{100}$ Mol) hinzu. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Salz aus.

Orangegelbes, glänzendes Kristallpulver, u. d. M. blaßgelbe, sehr gut begrenzte Säulen. Löst sich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, wenig in Wasser.

Analysen.

1,8692 g Subst.: 0,9438 g S.s. — 1,0686 g Subst.: 0,3732 g U_3O_8. — 0,6922 g Subst.: 8,76 cm³ n/10 HCl.[2])

$[O_2U(OOC \cdot C_6H_4OH_{(1,2)})_3]H \cdot N(C_2H_5)_3$ (783,5).

Ber.: U 30,40, S.s. 52,8, NH_3 2,14.
Gef.: U 29,6, S.s. 50,5, NH_3 2,15.

XIV. o-Toluidin-tri-salicylato-uranat (gelb).

(Vgl. oben S. 195.)

Man verfährt bei der Darstellung wie bei Salz Nr. IV, nimmt jedoch 10,7 g frisch destilliertes o-Toluidin.

Hellgelbes, kristallinisches Pulver, u. d. M. blaßgelbe bis beinahe farblose, sehr schmale, dachförmig begrenzte oder schief abgeschnittene, meistens parallel verwachsene, lange Tafeln. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie bei Salz Nr. IV.

Analysen.

1,1988 g Subst.: 0,4388 g U_3O_8. — 1,1068 g Subst.: 0,5755 g S.s. — 1,4350 g Subst.: 17,4 cm³ n/10 HCl.[2])

$[O_2U(OOCC_6H_4OH_{(1,2)})_3]H \cdot NH_2(CH_3)C_6H_{4(1,2)}$ (789,4).

Ber.: U 30,27, S.s. 52,46, NH_3 2,15.
Gef.: U 30,0, S.s. 52,0, NH_3 2,1.

XV. m-Nitranilin-tri-salicylato-uranat (gelb).

(Vgl. oben S. 195.)

Zur Darstellung dieses Salzes verfährt man genau so, wie beim vorhergehenden Salz, nimmt aber 14 g ($^1/_{10}$ Mol) m-Nitranilin.

---

[1]) Siehe unter Salz Nr. VII.

[2]) N-Bestimmung nach KJELDAHL.

Diese Verbindung ist nicht rein gelb, wie die vorhergehenden, sondern sie ist schwach schmutziggelb, u. d. M. sehr schmale, lange, beinahe farblose Täfelchen. Die Löslichkeit ist dieselbe wie bei Salz Nr. IV.

Analysen.

0,8911 g Subst.: 0,2922 g U_3O_8. — 1,0452 g Subst.: 0,3536 g U_3O_8. — 0,6617 g Subst.: 0,3340 g S.s. — 1,4725 g Subst.: 36,41 cm³ n/10 HCl.[1])

$[O_2U(OOC \cdot C_6H_4OH_{(1,2)})_3]H \cdot NH_2(NO_2)C_6H_{4(1,3)}$ (820,4).

Ber.: U 29,03, S.s. 50,25, NH_3 4,15.
Gef.: U 27,8, 28,7 S.s. 50,0, NH_3 4,2.

XVI. Toluylendiamin-tri-salicylato-uranat (gelb).

(Vgl. oben S. 195.)

Man stellt das Salz genau wie die vorhergehenden Salze Nr. XIV und XV dar, wobei man 6 g Toluylendiamin ($CH_3NH_2NH_2$ = 1,2,4) anwendet.

Schmutziggelbes Pulver, u. d. M. fast farblose, gerade abgeschnittene Stäbchen. Am Licht färbt es sich oberflächlich violett. In der Löslichkeit unterscheidet es sich nicht von den Salzen dieser Gruppe.

Analysen.

0,8428 g Subst.: 0,2795 g U_3O_8. — 0,4035 g Subst.: 0,1363 g U_3O_8. — 1,2935 g Subst.: 0,6512 g S.s. — 0,9655 g Subst.: 20,66 cm³ n/10 HCl.[2]) — 5,5074 g Subst.: 0,1106 g H_2O.

$[O_2U(OOCC_6H_4OH_{(1,2)})_3]H \cdot (NH_2)_2(CH_3) \cdot C_6H_3$ ($CH_3NH_2NH_2$ = 1,2,4) + 1 H_2O (822,47).

Ber.: U 28,96, S.s 50,36, NH_3 4,14, H_2O 2,19.
Gef.: U 28,1, 28,6 S.s. 50,4, NH_3 3,7, H_2O 2,1.

XVII. Kalium-tri-salicylato-uranat + 9 und 13 H_2O (orangerot).

(Vgl. oben S. 195.)

Man löst 18 g Kaliumsalicylat in 200 cm³ heißem Wasser unter Zusatz von wenig freier Salicylsäure und fügt eine heiße Lösung von 5—7 g Uranylnitrat-hexahydrat hinzu. Die so erhaltene Lösung ist tiefrot. Scheidet sich nun das Salz beim Erkalten dieser Lösung aus, dann bekommt man es hellorange und wasserreicher, als wenn es im siedenden Wasserbad auskristallisiert. In letzterem Falle bekommt man das wasserärmere, dunkelorangefarbige Salz. Man

[1]) N-Bestimmung nach KJELDAHL.

[2]) Bei der *Kjeldahlisierung* dieses Salzes wird auch die Nitrogruppe zu Ammoniak reduziert, vgl. *Ber. D. Chem. Ges.* 28 (1895), R. 937.

wäscht mit wenig kaltem Wasser, streicht auf Ton und läßt an der Luft trocknen. Hierbei verwittert das dunkelorangerote Salz nicht schnell, wohl aber das hellorange, bei diesem muß daher das Trocknen an der Luft unter Beobachtung geschehen. Es ist überhaupt schwer, das Salz ganz zu trocknen, ohne daß schon Verwitterung eintritt, was man daran erkennt, daß die hellorangen Kriställchen in dunkelorange verschiedener Tiefe übergehen. Über Schwefelsäure geben beide ihr Wasser vollständig ab. Man kann den Punkt nicht festhalten, in dem das hellorange gefärbte Salz so viel Wasser verloren hat, daß das Entwässerungsprodukt gerade den Wassergehalt des dunkelorangen besitzt.

Löst sich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol mit orangeroter Farbe, nicht in Äther.

Beide Salze bilden kristallinische Pulver, das dunkelorangerote Salz (a) erscheint u. d. M. in der Form von fleischroten, das hellorangerote (b) in der Form von gerade abgeschnittenen, blaßgelben, sehr schmalen Tafeln.

Analysen.

a) 1,8534 g Subst.: 0,2699 g $KClO_4$[1]), 0,5728 g U_3O_8. — 1,5138 g Subst.: 0,4749 g U_3O_8 — 1,2789 g Subst.: 0,5946 g S.s. — 2,4983 g Subst.: 0,5006 g H_2O.

b) 1,5138 g Subst.: 0,2200 g $KClO_4$, 0,4366 g U_3O_8. — 1,1120 g Subst.: 0,4800 g S.s. — 2,0520 g Subst.: 0,4948 g H_2O.

$[O_2U(C_7H_5O_3)_3]K + 9(13)H_2O$ (a) 883,9; b) 955,6).

Ber.:	a) U 26,98,	S.s. 46,90,	K 4,42,	H_2O 18,36.
Gef.:	a) U 26,2, U 26,6	S.s. 46,5,	K 4,43,	H_2O 20,0.
Ber.:	b) U 24,92,	S.s. 43,34,	K 4,09,	H_2O 24,50.
Gef.:	b) U 24,5,	S.s. 42,9,	K 4,1,	H_2O 24,7.

XVIII. Ammonium-tri-salicylato-uranat + 9 und 13 H_2O (orangerot).

(Vgl. oben S. 195.)

Man löst 14 g S.s. ($^1/_{10}$ Mol) durch Zusatz von 17 cm³ 10%igem Ammoniak in heißem Wasser und fügt 5 g Uranylnitrat-hexahydrat ($^1/_{100}$ Mol), in wenig heißem Wasser gelöst, hinzu. Je nachdem man nun wie bei dem vorhergehenden Salz die Verbindung in der Hitze oder beim Erkalten der Lösung auskristallisieren läßt, erhält man sie dunkel- oder hellorange.

Die Eigenschaften stimmen mit denen des vorhergehenden Salzes überein, aber u. d. M. erscheinen die gestreckten Tafeln nicht nur fleischrot wie die des Kaliumsalzes, sondern auch gelbbräunlich.

---

[1]) Das Kalium wurde als $KClO_4$ in alkoholischer Lösung mit $HClO_4$ abgeschieden.

Analysen.

a) dunkelorange Form: 0,8347 g Subst.: 0,2721 g U_3O_8. — 1,6450 g Subst.: 0,7925 g S.s. — 1,5582 g Subst.: 18,85 cm³ n/10 HCl. — 8,7393 g Subst.: 1,7067 g H_2O.

b) hellorange Form: 0,7093 g Subst.: 0,2125 g U_3O_8. — 1,3637 g Subst.: 0,6024 g S.s. — 8,7393 g Subst.: 1,9995 g H_2O. — 2,0045 g Subst.: 20 cm³ n/10 HCl.

$[O_2U(C_7H_5O_3)_3]NH_4 + 9(13)H_2O$ (a) 861,5; b) 933,6).

Ber.: a) U 27,65, S.s. 48,07, NH_4 2,09, H_2O 18,82.
Gef.: a) U 27,6, S.s. 48,1, NH_4 2,03, H_2O 19,6.

Ber.: b) U 25,51, S.s. 44,36, NH_4 1,93, H_2O 26,8.
Gef.: b) U 25,4, S.s. 44,1, NH_4 1,8, H_2O 25,0.

XIX. Barium-tri-salicylato-uranat + 10 und 14 H_2O (orangerot).

(Vgl. oben S. 195.)

Man neutralisiert 14 g S.s. ($^1/_{10}$ Mol) annähernd mit Bariumhydroxyd in 400 cm³ heißem Wasser und fügt eine heiße Lösung von 5 g Uranylnitrat-hexahydrat hinzu. Aus der roten Lösung erhält man das hellorangerote Salz, wenn man die Lösung auf das erkaltende Wasserbad stellt, die dunkelorange Form scheidet sich aus, wenn man die Lösung im siedenden Wasserbad einengt.

In den Löslichkeitsverhältnissen entspricht es den Alkalisalzen völlig.

Orangefarbiges, kristallines Pulver, u. d. M. gerade abgeschnittene Säulchen oder Stäbchen, von denen die dünneren fast farblos erscheinen, während die dickeren blaßfleischrot durchscheinen.

Analysen.

a) dunkelorange: 1,2082 g Subst: 0,1421 g $BaSO_4$ 0,3534 g U_3O_8. — 1,2055 g Subst.: 0,5310 g S.s. — 5,1034 g Subst.: 1,0052 g H_2O.

b) hellorange: 1,5167 g Subst.: 0,1672 g $BaSO_4$, 0,4185 g U_3O_8. — 2,0160 g Subst.: 0,8002 g S.s. — 6,7494 g Subst.: 1,7022 g H_2O.

$[O_2U(C_7H_5O_3)_3]Ba/2 + 10(14)H_2O$ (a) 930,2; b) 1002,3).

Ber.: a) U 25,60, S.s. 44 52, Ba 7,38, H_2O 19,37.
Gef.: a) U 25,1, S.s. 44,0, Ba 6,9, H_2O 20,1.

Ber.: b) U 23,60, S.s. 41,32, Ba 6,85, H_2O 25,15.
Gef.: b) U 23,4, S.s. 40,6, Ba 6,5, H_2O 25,2.

XX. Methylamin-tri-salicylato-uranat + 5 H_2O (orangerot).

(Vgl. oben S. 195.)

Man löst 14 g S.s. ($^1/_{10}$ Mol) unter Zusatz von 10 g Methylamin (33%) in 300 cm³ heißem Wasser und fügt eine konzentrierte heiße Lösung von 5 g Uranylnitrat-hexahydrat ($^1/_{100}$ Mol) hinzu. Beim Erkalten der Lösung erhält man das Salz in der hellorangen Form mit 5 Molekülen Wasser. Man trocknet unter Beobachtung, weil sonst

eine teilweise Verwitterung des Salzes eintritt. Es wird beim Verwittern dunkelorange und verliert über Schwefelsäure das Wasser vollständig.

Die Löslichkeit ist wie die der vorhergehenden Salze.

Orangegelbes Pulver, u. d. M. von der Form kurzer Stäbchen.

Analysen.

1,8692 g Subst.: 0,5653 g U_3O_8. — 1,3525 g Subst.: 0,6979 g S.s. — 1,4387 g Subst.: 17,9 cm³ n/10 HCl.[1]). — 5,1578 g Subst.: 0,7136 g H_2O.

$[O_2U(C_7H_5O_3)_3]H \cdot CH_3NH_2 + 5H_2O$ (803,5).

Ber.: U 29,70, S.s. 51,5, NH_3 2,12, H_2O 11,2.
Gef.: U 29,53, S.s. 51,4, NH_3 2,11, H_2O 13,8.

XXI. Guanidin-tri-salicylato-uranat + $6H_2O$ (orangerot).

(Vgl. oben S. 195.)

Man löst 14 g S.s. ($^1/_{10}$ Mol) unter Zusatz von 9,3 g Guanidincarbonat ($^1/_{10}$ Mol) in der Hitze in 300 cm³ Wasser und fügt heiß eine Lösung von 5 g Uranylnitrat-hexahydrat ($^1/_{100}$ Mol) in wenig Wasser hinzu. Beim Abkühlen der tieforangeroten Lösung erhält man das Salz als hellorangerotes Kristallpulver.

Es entspricht in seinen Eigenschaften denen der vorhergehenden Salze. Orangegelbes, kristallines Pulver, u. d. M. von der Form blaßgelber Stäbchen.

Analysen.

0,9040 g Subst.: 0,2955 g U_3O_8. — 7,7660 g Subst.: 1,0140 g H_2O. — 1,8082 g Subst.: 70,54 cm³ n/10 HCl.[2]) — 1,2095 g Subst.: 0,5852 g S.s.

$[O_2U(C_7H_5O_3)_3]H \cdot N_3H_5C + 6H_2O$ (849,5).

Ber.: U 28,09, S.s. 48,7, NH_3 6,02, H_2O 12,75.
Gef.: U 27,7, S.s. 48,5, NH_3 6,6, H_2O 13,0.

[1]) N-Bestimmung nach KJELDAHL.
[2]) N-Bestimmung nach KJELDAHL.

Würzburg, *Laboratorium für angewandte Chemie der Universität, Dezember 1926.*

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Dezember 1926.

Über die Oxydation des zweiwertigen Chroms unter Luftabschluß in wäßriger Lösung.

Assen Asmanow.

(Mit 6 Figuren im Text.)

Bekanntlich oxydiert sich das zweiwertige Cr unter H_2-Entwicklung, wenn es in wäßriger Lösung unter Luftabschluß sich selbst überlassen wird. Diese Selbstoxydation, die unter anderem auch von Moberg, Moissan, Recoura beobachtet worden ist, verläuft in saurer Lösung äußerst langsam. Berthelot[1]) fand, daß sie unter der beschleunigenden Wirkung von Säuren erfolgt. Döring[2]) beobachtete sie bei der Auflösung von metallischem Cr in HCl. Er bestätigte den Befund Peligots, daß sie auch durch gefälltes Gold beschleunigt wird, und fand außerdem, daß auch die Kieselsäure einen Einfluß darauf ausübt.

Seitdem ist die Meinung allgemein, daß diese Oxydation an sich sehr träge ist und erst durch Katalysatoren meßbar gemacht werden kann. In neuerer Zeit sind jedoch außer der Arbeit von Jablczynsky[3]), die den Zweck verfolgt, das Geschwindigkeitsgesetz zu ermitteln, nach dem Chromoionen an platiniertem Platinblech Wasserstoff entwickeln, soviel mir bekannt, keine Untersuchungen darüber veröffentlicht worden.

Im folgenden werden einige Beobachtungen mitgeteilt, die über diesen Vorgang unter verschiedenen Bedingungen gemacht wurden. Obgleich ihre theoretische Weiterbearbeitung aus äußeren Gründen zunächst unterbleiben mußte, erscheinen sie auch als bloße Tatsachen der Veröffentlichung wert, da sie manche neuen Momente zeigen, die für den Verlauf der H_2-Entwicklung durch $Cr^{\cdot\cdot}$-Verbindungen mitbestimmend sind.

---

[1]) *Compt. rend.* **127** (1898), 24; *Ann. Chim. et phys.* (7) **15** (1898), 289.

[2]) *J. prakt. Chem.* (2) **66** (1902), 65.

[3]) Zur Kenntnis der Katalyse in heterogenen Systemen. Dissertation. Freiburg 1908.

1. Darstellung von zweiwertigen Cr-Verbindungen.

Bekanntlich sind die Salze des zweiwertigen Chroms sehr unbeständig an der Luft, besonders wenn sie nicht ganz trocken sind. Deshalb ist ihre Reindarstellung mit Schwierigkeiten verbunden, deren Überwindung längere Zeit in Anspruch nahm.

Es wurden Chromoacetat und Chromosulfat dargestellt. Da aber die Oxydationsversuche mit dem Acetat ziemlich unregelmäßig verliefen, vielleicht infolge von Vergiftung des angewandten Katalysators, wurde von diesem abgesehen und zum Chromosulfat gegriffen.

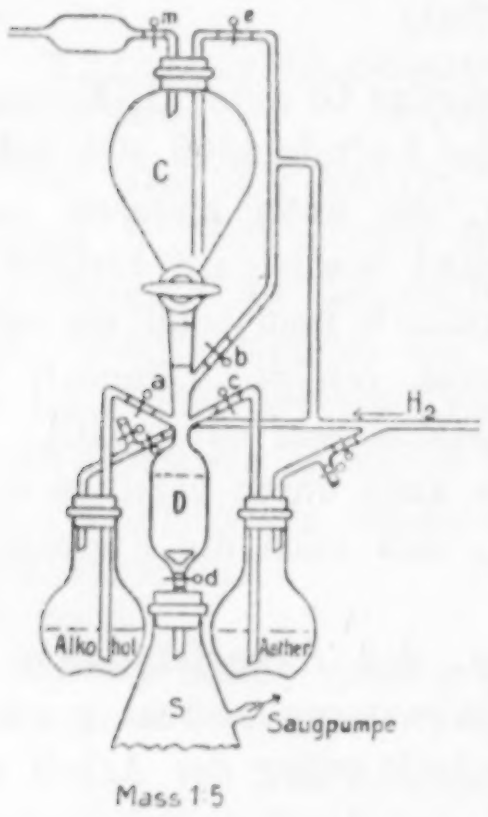


Fig. 1.

Dieses hat unter anderem den Vorteil, daß man von ihm aus in Lösung zu anderen Chromosalzen gelangen konnte, wenn man der wäßrigen Lösung des Sulfates das entsprechende Bariumsalz zusetzte. Nur verlangt die Darstellung des Salzes große Sorgfalt, weil es an der Luft nur in äußerster Trockenheit sich halten läßt.

Hierzu wurde der nebenstehende Apparat konstruiert (Fig. 1).

Es wurde die elektrolytische Reduktionsmethode mit Diaphragma[1]) angewandt. Die Reduktion gelingt leicht, wenn man die Bleikathode nach Tafel[2]) präpariert.

Als Kathodenlösung wurden 50 g Chromisulfat von MERCK, in 200 cm^3 2 n-H_2SO_4 gelöst, verwendet. Anodenlösung 2 n-H_2SO_4. Reduktionsdauer 16 Stunden mit 3 Amp. oder 0,0135 Amp./cm^2. Die Abscheidung des Salzes wurde abweichend von den Angaben der Patentschrift von BÖHRINGER & SÖHNE[3]) nicht mittels H_2SO_4, sondern durch Alkohol bewirkt.

Die erhaltene schön blaue Lösung wurde unter H_2-Druck (es kann auch CO_2 verwendet werden) erst durch ein Wattefilter und dann in den Scheidetrichter *C* des Apparates geleitet, in welchem sich luftfreier 95%iger Alkohol befand. Die Ausscheidung des festen Chromosulfats geschieht in dem Maße, wie die Flüssigkeit, die etwa

---

[1]) F. FOERSTER, Elektrochemie wäßriger Lösungen II auf S. 532, 1915.

[2]) *Z. phys. Chem.* **34** (1900), 187.

[3]) D. R. P. 115463, Kl. 12n.

40° C warm ist, erkaltet. Um die Ausscheidung eines grießartigen Produktes zu bewirken, zwecks größerer Reinheit und leichterer Waschung und Trocknung, wurde in den Scheidetrichter ein Rührer eingebaut, der die Flüssigkeit, die unter H_2-Druck stand, so lange in Bewegung erhielt, bis die Kristallisation beendet war. Dann wurde der Rührer abgenommen und der Scheidetrichter an seine Stelle im abgebildeten Apparat (Fig. 1) gebracht.

Das Waschen und Trocknen des Salzes wurde nun in diesem Apparat vorgenommen. Alle Teile desselben standen unter H_2-Druck. Der Wasserstoff hierzu, aus einem KIPP'schen Apparate stammend, mußte sorgfältig gereinigt und von Sauerstoff befreit werden, da die geringste Menge O eine Oxydation des Salzes bewirkt. Alle Waschflaschen müssen die Gestalt von Peligotröhren haben, um ein Überlaufen der Waschflüssigkeit zu verhindern.

Teil *D* stellt das Filter dar, in das portionsweise aus dem Scheidetrichter Salz heruntergelassen wird, welches dann mit luftfreiem Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet wird. Solche befinden sich rechts und links in den Flaschen. Es wird so lange Wasserstoff hindurchgesaugt, bis der an der äußeren Wand des Filters entstandene Schnee wieder geschmolzen ist. Dann ist das Salz trocken und man kann es herausnehmen.

Auf diese Weise gelingt es, ein staubtrockenes Salz darzustellen, welches eine Reinheit, vorausgesetzt, daß man 5- oder 6 mal wäscht und reine Ausgangsmaterialien anwendet, von 98,5% $CrSO_4 \cdot 5H_2O$ und mehr aufweist. In dieser Form hält es sich wochenlang, wenn es nur in trockener Luft aufbewahrt wird.

2. Versuche über die Wasserstoffentwicklung durch Chromosalze in saurer Lösung.

Die ersten Versuche, in mäßig saurer ($^1/_{10}$ n. bis 1 n.) Lösung ohne Anwendung von Katalysatoren zeigten so gut wie keine meßbare H_2-Entwicklung. Es wurde nach dem Beispiel von JABLCZYNSKI[1]) Platinblech verwendet und zwar deshalb, weil dieses am ehesten eine Konstanz der katalytischen Einwirkung gewährte. Bei kolloiden Katalysatoren[2]) war keine Gewähr vorhanden, daß diese durch Elektrolyte nicht ausgeflockt würden. Außerdem sind sie auch sehr empfindlich gegen Gifte.

---

[1]) l. c.

[2]) BREDIG, Anorganische Fermente. Leipzig 1901.

Zur Ausführung der Versuche diente der in Fig. 2 abgebildete Apparat.

In dem Reaktionsgefäß B, das in einem Thermostaten hing, befand sich ein Rührer mit Hg-Verschluß. P ist das Platinblech, welches eine Größe $3 \times 4{,}5$ cm hatte. C stellt das Rohr dar, durch welches das abgewogene Chromosalz gebracht wurde. A ist ein Azotometer und D ein Niveaugefäß mit Überlauf.

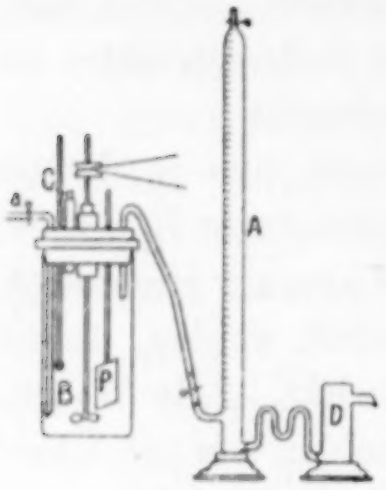


Fig. 2.

Der entwickelte H_2 wurde in A aufgefangen, wo er stets unter konstantem, sehr niedrigem Überdruck eintrat. Letzteres wurde durch das Überlaufen der Sperrflüssigkeit erreicht. Zu den Versuchen wurde immer die gleiche Menge (1 g) Chromosulfat verwendet, das in 150 cm³ Lösung gebracht wurde.

Zur Erzielung vergleichbarer Resultate mußten noch folgende Bedingungen eingehalten werden: Die Flüssigkeit mußte, bevor das Chromosalz hineingetan, sorgfältig luftfrei und mit H_2 gesättigt werden. Das in Fließpapier eingepackte Salz mußte, in das Rohr C gesteckt, durch einströmenden Wasserstoff erst von Luft befreit und dann in das Gefäß hinabgestoßen werden. Durch den Rührer wird das Fließpapier nachher zerrissen und das Salz geht in Lösung.

Das Platin wird wie folgt behandelt: es wird blank geputzt, mit Chromschwefelsäure entfettet und dann 10 Minuten (je 5 Minuten jede Seite) platiniert)[1]; dann wird es 2 mal mit destilliertem Wasser gewässert (nicht abgespült), getrocknet im Vakuumexsiccator und in konz. H_2SO_4 bei 200° 15 Minuten gehalten, wieder gewässert und dann erst in das Reaktionsgefäß gebracht, und zwar immer gleich hoch. Bei jedem folgenden Versuch genügt es, das Blech zu wässern, zu trocknen, in heiße H_2SO_4 zu stecken und wieder zu wässern. Es behält in ziemlich engen Grenzen seine katalytischen Eigenschaften bei.

Die Behandlung mit heißer konz. H_2SO_4 bezweckt, nach der Erfahrung von TELETOW[2]), eine Reaktivierung und Reinigung des Platins, welches sonst im Laufe der Versuche seine katalytischen Eigenschaften ändert.

---

[1]) Platinierungsflüssigkeit: 100 cm³ Wasser, 3 g H_2PtCl_6 und 0,025 g Bleiacetat.

[2]) Katalytische Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen. Dissertation Heidelberg 1906.

Die ersten vier Versuche bei 29,4° in $^1/_{10}$ n-H_2SO_4, die unter sich ähnlichen Verlauf zeigten, wurden mit anderen vier Versuchen verglichen, die in $^1/_{10}$ n-HCl unter Zusatz der dem $CrSO_4$ äquivalenten Menge $BaCl_2$ ausgeführt waren, wobei $BaSO_4$ in der Lösung suspendiert blieb. Hier seien nur einige davon angeführt.

Die Reaktion erwies sich als monomolekular; die Werte der Reaktionskonstanten erlauben einen Vergleich der beiden Säuren.

Versuche in $^1/_{10}$ n-H_2SO_4 bei 29,4°.

Zeit in Minuten	Entwick. H_2 in cm^3	Reaktionskonstante	Entwick. H_2 in cm^3	Reaktionskonstante
0	—		—	
15	6,9	0,0120	7,0	0,0123
30	13,2	0,0123	13,4	0,0122
45	18,4	0,0114	18,5	0,0123
60	22,4	0,0106	22,9	0,0113
75	25,5	0,00905	26,2	0,0121
90	27,8		29,2	

Mittelwert der Reaktionskonstante 0,0115.

Versuche in $^1/_{10}$ n-HCl bei 29,4°.

Zeit in Minuten	Entwick. H_2 in cm^3	Reaktionskonstante	Entwick. H_2 in cm^3	Reaktionskonstante
0	—		—	
15	6,8	0,0128	7,3	0,0138
30	13,3	0,0124	14,05	0,0130
45	18,5	0,0133	19,23	0,0139
60	23,1	0,0123	23,8	0,0127
75	26,6	0,0130	27,2	0,0119
90	29,7		29,85	

Mittelwert der Reaktionskonstante 0,0129.

Aus dem Vergleich der Mittelwerte der Reaktionskonstanten dieser zwei Versuchspaare kann man entnehmen, daß die Reaktion in $^1/_{10}$ n-HCl etwas schneller verläuft als in $^1/_{10}$ n-H_2SO_4. Der Unterschied ist aber sehr gering, was auch wohl erklärlich ist, wenn man mit Nernst annimmt, daß der Zeitverbrauch der eines Diffusionsvorganges ist, und die Reaktion selbst an der Oberfläche des Platins mit unendlicher Geschwindigkeit vor sich geht; in diesem Falle würde die verschiedene Konzentration der $H^{\cdot}$ in $^1/_{10}$ n-H_2SO_4 und $^1/_{10}$ n-HCl wenig Einfluß darauf ausüben.

Die Verschiedenheit in der H_2-Entwicklung trat deutlicher hervor, als Versuche mit 2 n-Säure angestellt wurden. Es war überhaupt eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit in beiden Säuren eingetreten, die aber bei weitem nicht proportional der H'-Konzentration ist.

Hier folgen zwei Versuche, aus deren Vergleich das Gesagte deutlich hervorgeht.

Versuch mit 2 n-H_2SO_4 bei 29,4°.

Zeit in Minuten	Entwick. H_2 in cm^3	Reaktionskonstante
0	—	
15	8	0,0173
30	16,8	0,0168
45	22,8	0,0170
60	27,4	0,0165
75	31,15	0,0169
90	34,5	

Versuch mit 2 n-HCl bei 29,4°.

Zeit in Minuten	Entwick. H_2 in cm^3	Reaktionskonstante
0	—	
15	11,0	0,0275
30	22,0	0,0371
45	31,3	0,0585
60	38,6	0,0560
75	41,55	0,0490
90	42,75	

Während jedoch bei den Versuchen mit 2 n-H_2SO_4 eine angenäherte Konstanz der Reaktionskoeffizienten zu beobachten war, zeigten alle Versuche in 2 n-HCl große Schwankungen, wie aus dem angeführten Beispiel zu ersehen ist. Es wurde aber auch gleichzeitig beobachtet, daß sich H_2 entwickelte, bevor das Platinblech in die Flüssigkeit eingetaucht war.

Versuche mit 4 n-HCl, ohne Platinblech, ergaben eine gut meßbare H_2-Entwicklung, wogegen in 4 n-H_2SO_4 ohne Platin kein H_2 entwickelt wurde. Hier sei ein Versuch in 4 n-HCl bei 29,4° angeführt.

Versuch in 4 n-HCl bei 29,4°.

Zeit in Minuten	Entwick. H_2 in cm^3	Reaktionskonstante
Ohne Platin		
0	—	—
15	1,6	0,00249
30	3,0	0,00223
Platin eingetaucht		
45	12,8	0,0185
60	21,2	0,0212
75	28,8	0,0279

Versuch in 4 n-HCl bei 41,1°. Ohne Platin.

Zeit in Minuten	Entwick. H_2 in cm^3	Reaktionskonstante
0	—	—
15	2,5	0,00388
30	4,9	0,00382
45	7,1	0,00376
60	9,2	0,00325
75	11,0	0,00344
90	12,8	0,00357

Aus diesen, sowie aus den weiter unten folgenden Beispielen ersieht man, daß die Gleichung für monomolekulare Reaktionen auch bei der H_2-Entwicklung ohne Platin als Katalysator scheinbar Gültigkeit besitzt.

Bei Steigerung der Temperatur steigt auch die Reaktionsgeschwindigkeit, wie aus dem obigen Beispiel zu ersehen ist. Hier ist die Konstanz der Reaktionskoeffizienten sogar ziemlich gut.

In 4 n-H_2SO_4 war ohne Platin auch bei dieser Temperatur (41,4°) keine H_2-Entwicklung wahrnehmbar.

Versuche in 10 n-H_2SO_4 ohne Platin blieben auch erfolglos.

In 10 n-HCl verlief die H_2-Entwicklung nicht viel schneller als in 4 n-HCl. Einige Versuche ohne Platin zeigten sogar insofern einen merkwürdigen Verlauf, als die H_2-Entwicklung mitten im Versuch ohne sichtbare Ursache langsamer wurde und plötzlich aufhörte. Daraus mußte geschlossen werden, daß hier mannigfaltige katalytische Einflüsse sich kreuzten.

Um zu sehen, ob die Wasserstoffentwicklung ausschließlich an die Gegenwart von HCl' gebunden ist, habe ich einige Versuche ohne Platin in NH_4Cl-Lösung ausgeführt. Ohne Säure war selbst in gesättigter NH_4Cl-Lösung keine H_2-Entwicklung aufgetreten. Erst bei vergrößertem Säurezusatz wurde eine solche beobachtet. Der weiter unten folgende Versuch zeigt, daß in 1 n-HCl- und 5,4 n-NH_4Cl-Lösung eine gut meßbare H_2-Entwicklung auftritt, während in 1 n-HCl allein und ohne Platin so gut wie kein H_2 entwickelt wird.

Versuch in 1 n HCl. 5,4 n-NH_4Cl bei 41,1°.

Zeit in Minuten	Entwickelte H_2 in cm^3	Reaktionskonstante
0	—	
15	1,8	0,00281
30	3,4	0,00262
45	4,8	0,00253
60	6,0	0,00216
75	7,0	0,00178
90	9,95	

In saurer Lösung übt also das NH_4Cl unverkennbar eine günstige Wirkung auf die H_2-Entwicklung aus. Eine ähnliche Erscheinung ist seinerzeit auch von JABLCZYNSKI[1]) beobachtet worden, der sie

[1]) l. c.

aber vom Standpunkt der Katalyse in heterogenen Systemen gedeutet hat. Wie ersichtlich, tritt sie auch in homogenen Systemen auf, weshalb seine Erklärung zweifelhaft erscheint.

3. Wasserstoffentwicklung durch Chromosalze in ammoniakalischer Lösung.

Soviel mir bekannt, sind Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung durch zweiwertiges Chrom in ammoniakalischer Lösung bisher nicht veröffentlicht worden. Die Erscheinung, daß H_2 in solcher Lösung entwickelt wird, ist zum erstenmal von PELIGOT und von MOBERG [1]) beobachtet worden. Seitdem ist sie vielfach benutzt worden, um zu komplexen Ammoniakaten des dreiwertigen Chroms zu gelangen.

Die hier mitgeteilten Versuche waren nicht immer ganz streng reproduzierbar. Sie können deshalb nur die hervorragenden Züge der Erscheinungen mit Sicherheit lehren.

Die Messungen wurden zum Teil wiederum durch Messung der entwickelten Wasserstoffmengen mit demselben Apparat gemacht (Fig. 2), wie die Versuche in saurer Lösung. Bei allen Versuchen wurde je 1 g Chromosulfat in 150 cm^3 Lösung und kein Platinblech verwendet.

Versuche mit 2 n-NH_3-Lösung, wobei ein brauner Niederschlag entstanden war, lieferten keine H_2-Entwicklung. Solche in 10 n-NH_3-Lösung gaben nur im ersten Moment eine H_2-Entwicklung, die allmählich aufhörte.

Zur Verhinderung der Bildung von Chromohydrat wurde Ammonsalz zugegeben. In 2 n-NH_3-Lösung mit 2 n-NH_4Cl war kein Chromohydrat ausgefallen. Es war aber auch keine nennenswerte Wasserstoffentwicklung eingetreten. Am anderen Tage war die Lösung immer noch blau.

Es war deshalb sehr überraschend, daß Versuche mit 10 n-NH_3 und 2 n-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung eine fast stürmische H_2-Entwicklung lieferten. In 10 Minuten wurden 40 cm^3 H_2 entwickelt, wobei die blaue Farbe der Lösung in Rubinrot umgeschlagen war.

Das Chrom (2) war dabei vollständig oxydiert.

Es wurden Versuche mit anderen Ammonsalzen immer in der Konzentration 2 n. in 10 n-NH_3-Lösung gemacht, und zwar mit NH_4Cl, $NH_4C_2H_3O_2$, $(NH_4)_2C_2O_4$ und NH_4NO_3. Diese lieferten ganz

[1]) GMELIN-KRAUT, Bd. III, Abt. I, 423.

verschiedene Geschwindigkeiten der H_2-Entwicklung, wie aus den hier angeführten Beispielen hervorgeht. Bei diesen Versuchen hat die Gleichung für monomolekulare Reaktionen keine Gültigkeit mehr.

Versuche in 10 n-NH_3-Lösung ohne Platin bei 40,7°.

Zeit in Minuten	2 n-$(NH_4)_2SO_4$ H_2 in cm^3	2 n-NH_4Cl H_2 in cm^3	2 n-$NH_4C_2H_3O_2$ H_2 in cm^3	2 n-$(NH_4)_2C_2O_4$ H_2 in cm^3
0	—	—	—	—
10	40,2	15,2	15,0	4,8
20	—	25,0	26,4	5,7
30	—	31,8	34,4	6,2
40	—	37,2	36,7	6,5
50	—	39,8	37,9	6,9
60	—	40,7	38,8	7,2

Bei diesen Versuchen wurden keine Bariumsalze angewandt.

Am schnellsten verläuft die H_2-Entwicklung bei Anwendung von Ammonsulfat, in Ammonchlorid und Ammonacetat etwa gleich schnell, aber annähernd 6 mal langsamer als in Ammonsulfatlösung. In Ammonoxalat ist endlich die Reaktion sehr langsam. Es ist nicht ausgeschlossen, daß hier der Wasserstoff zur Reduktion der Oxalsäure verbraucht wird, z. B. zu Glykolsäure, wie es bei der Elektrolyse geschehen kann.

In NH_4NO_3-Lösung tritt überhaupt kein H_2 auf, obgleich Oxydation des $Cr^{..}$ zu $Cr^{...}$ eingetreten war. Hier wird allem Anschein nach das Anion NO_3' reduziert.

Bei einer niedrigeren Temperatur haben wir ein anderes Verhältnis zwischen den Geschwindigkeiten der H_2-Entwicklung in verschiedenen Ammonsalzlösungen.

So entwickelt sich z. B. in 2 n-NH_4Cl- 10 n-NH_3-Lösung, die 1 g Chromosulfat enthält, bei 30° in den ersten 10 Minuten 3,5 cm^3 H_2-Gas, während bei 40,7° aus derselben Lösung in 10 Minuten 15,2 cm^3 H_2-Gas entwickelt wird. In 2 n-$(NH_4)_2SO_4$-Lösung haben wir dagegen sowohl bei 30° als bei 40,7° fast die gleiche H_2-Entwicklung: in 10 Minuten etwa 40 cm^3 H_2.

Im Laufe der Untersuchung machten sich einige Mängel der Apparatur bemerkbar, weshalb nach einer vollkommeneren gestrebt wurde.

Ein großer Nachteil des bisherigen Apparates war, daß man das feste Chromosalz in die fertige ammoniakalische Ammonsalzlösung bringen mußte, was zur Folge hatte, daß die H_2-Entwicklung begann, ehe das Salz vollständig in Lösung gegangen war. Dadurch

wurde aber der wirkliche Verlauf der H_2-Entwicklung durch die verschiedene Lösungsgeschwindigkeit des Chromosulfates in den verschiedenen Ammonsalzlösungen verdeckt.

Der in Fig. 3 abgebildete Apparat machte die Verfolgung der H_2-Entwicklung schon viel leichter, indem der oben hervorgehobene Nachteil bei ihm nicht vorhanden war.

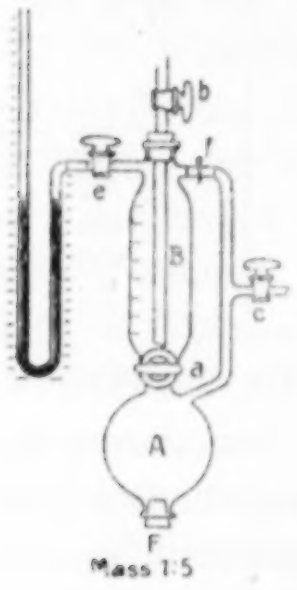


Fig. 3.

Die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung wurde bei ihm an der Druckänderung gemessen. Als Druckmesser wurde ein Hg-Manometer benutzt.

Der Apparat wird folgendermaßen gehandhabt:

Gefäß A wird gut getrocknet, a und f geschlossen und in A durch F das gewogene Chromosalz gebracht. Mittels H_2-Gas wird durch c die Luft aus A nach F verdrängt, F und c geschlossen. In Gefäß B, das graduiert ist, kommt die Ammonsalzlösung (die kein NH_3 enthält), wird luftfrei gemacht durch Einleiten von H_2 bei c und Entweichen desselben nach e. Man läßt nun die luftfreie Lösung nach A fließen und schüttelt den Apparat, um das Chromosalz zu lösen. (Da kein NH_3 vorhanden, tritt keine Oxydation ein.) Man schließt a, läßt aus einer Flasche, die unter H_2-Druck steht, mittels Heber nach b die gewünschte Menge luftfreie NH_3-Lösung (bekannter Konzentration) fließen, schließt b und verbindet den Apparat mit dem Manometer. Durch Öffnen von a und f bewirkt man die Vermischung beider Flüssigkeiten. Nach einer bestimmten Zeit beginnt man mit der Ablesung. Der ganze Apparat hängt bis e im Thermostaten.

Mit diesem Apparat wurden die früheren Ergebnisse in ammoniakalischen Lösungen vollauf bestätigt gefunden. Die H_2-Entwicklung in saurer Lösung ohne Platin eignet sich infolge ihrer großen Langsamkeit nicht für diesen Apparat.

Mit diesem Apparat wurde unter anderem die wichtige Tatsache gefunden, daß die Wasserstoffentwicklung durch zweiwertiges Chrom in ammoniakalischer, ammonsalzhaltiger Lösung unter Luftabschluß autokatalytisch beeinflußt wird. Das gebildete $Cr^{\cdots}$ wirkt beschleunigend auf die Oxydation ein. Die Feststellung dieser Tatsache wurde nur dadurch möglich, daß zu diesen Versuchen sehr reines, etwa 99%iges Chromosulfat angewandt wurde. Versuche mit

diesem Salz zeigten ein allmähliches Anwachsen der Geschwindigkeit der H_2-Entwicklung und ihre graphische Darstellung ergab Kurven mit dem typischen Verlauf einer autokatalytisch beschleunigten Reaktion, wie aus der Fig. 4 zu ersehen ist.

Versuche mit einem anderen Chromosalz, das zum Teil oxydiert und etwa 85,3%ig war, hatten einen normalen Verlauf; die Geschwindigkeit der H_2-Entwicklung war etwas größer als bei den Versuchen mit reinem Salz (vgl. Fig. 4).

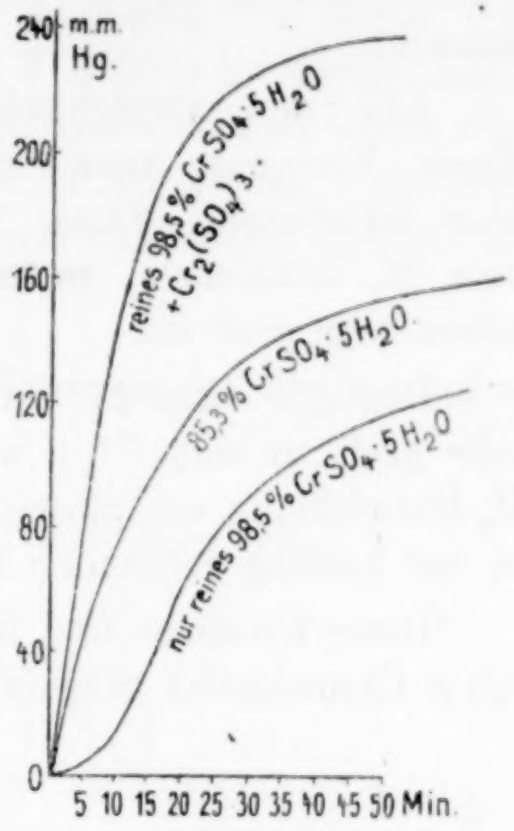


Fig. 4.

Der schlagendste Beweis aber dafür, daß die H_2-Entwicklung in ammoniakalischer Lösung autokatalytisch beschleunigt wird, lieferten die Versuche, bei denen mit reinem Salz gearbeitet wurde, wobei von vornherein eine kleine Menge Chromisulfat von MERCK zugesetzt war. Bei diesen Versuchen verlief die Oxydation sehr schnell, wie das ihre graphische Darstellung zeigt (Fig. 4). Dabei ist von einer Inkubationszeit in der H_2-Entwicklung keine Rede mehr.

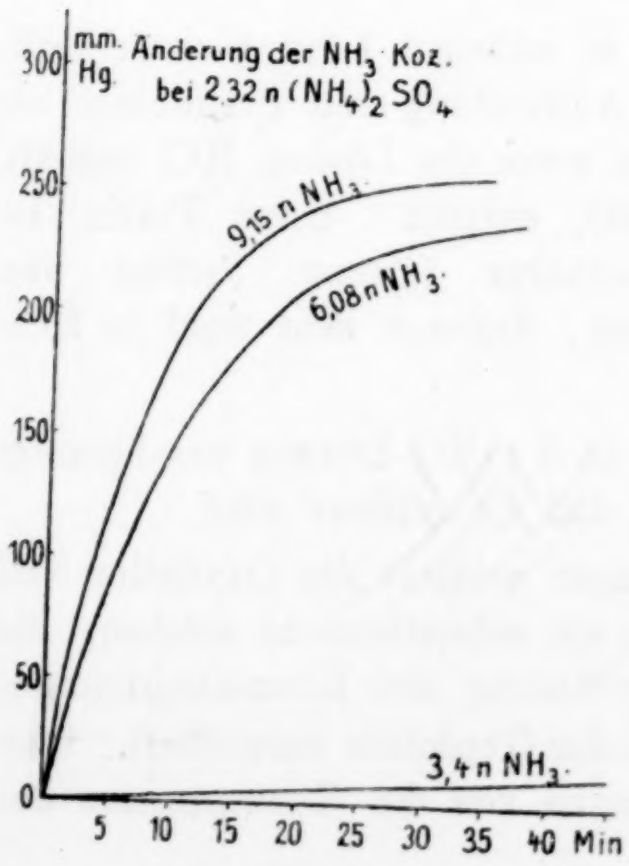


Fig. 5.

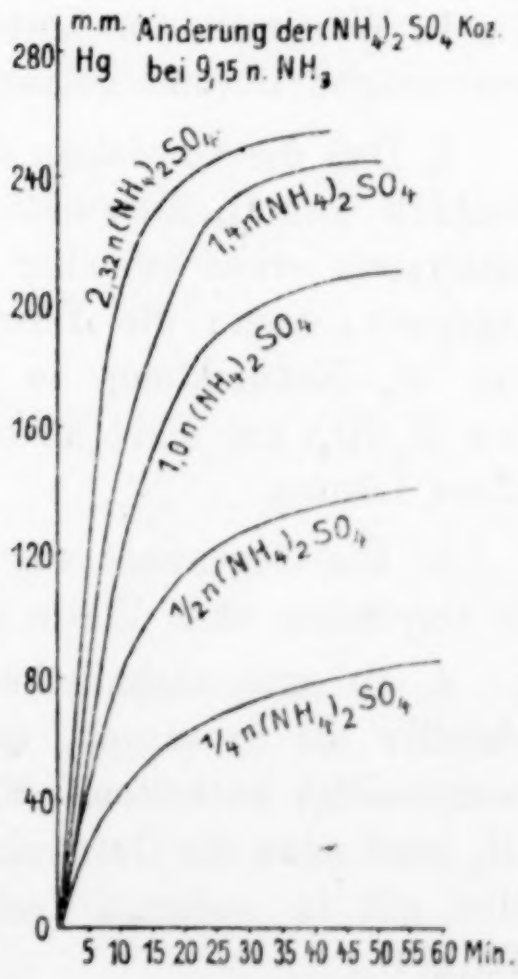


Fig. 6.

Zum Schluß seien die Ergebnisse einiger Versuche mitgeteilt, die zum Zweck hatten, den Einfluß der Konzentration von NH_3 und Ammonsalz auf die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung zu ermitteln. Versuche wurden nur mit $(NH_4)_2SO_4$ gemacht.

Aus der vorstehenden graphischen Darstellung (Fig. 5) dieser Versuche kann man diesen Einfluß der Konzentration klar entnehmen. Unter 3,4 n-NH_3 bei 24,7° wird so gut wie kein H_2 entwickelt, wenn auch die Konzentration des Ammonsalzes sehr groß ist.

Dagegen braucht die Konzentration des Ammonsalzes nicht sehr groß zu sein ($^1/_4$ n und weniger), um eine nicht unerhebliche H_2-Entwicklung auszulösen, sofern nur eine hohe NH_3-Konzentration in der Lösung vorhanden ist.

Diese Versuche sind mit je 0,49 g 98,5%igem Chromosulfat + 0,3 g Chromisulfat ausgeführt.

Zusammenfassung.

Im vorhergehenden werden Versuchsergebnisse mitgeteilt, aus denen zu ersehen ist:

1. Wie man am besten zu reinen und haltbaren Salzen des zweiwertigen Chroms gelangen kann.

2. Daß die Oxydation des $Cr^{\cdot\cdot}$ in wäßriger Lösung unter Luftabschluß und H_2-Entwicklung bei Anwendung von Platinblech als Katalysator etwas schneller verläuft, wenn die Lösung HCl enthält, langsamer, wenn die Lösung H_2SO_4 enthält. Ohne Platin ist eine H_2-Entwicklung in H_2SO_4-saurer Lösung (selbst von 10 n-H_2SO_4) gar nicht zu beobachten, dagegen sehr wohl in HCl-saurer Lösung.

3. Die Gegenwart von NH_4Cl in 1 n-HCl-Lösung beschleunigt die Oxydation ohne Platin so weit, daß sie meßbar wird.

4. In ammoniakalischen Lösungen verläuft die Oxydation viel schneller als in sauren, und zwar am schnellsten in solchen, die Ammonsulfat enthalten. Mit Vergrößerung der Konzentration des NH_3 wird auch die Geschwindigkeit der Oxydation vergrößert. Dasselbe gilt in anderem Verhältnis auch von der Konzentration des $(NH_4)_2SO_4$.

5. Die Oxydation in ammoniakalischen Lösungen wird durch Cr''' katalytisch beschleunigt, verläuft also, wenn man von reinem Cr''-salz ausgeht, autokatalytisch.

Vorstehende Versuche wurden auf Anregung von Herrn Geheimrat Prof. Dr. phil. Dr. Ing. h. c. Fritz Foerster im Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Dresdner Technischen Hochschule ausgeführt. Für das rege Interesse, mit dem er meinen Versuchen gefolgt ist, sei es mir gestattet, an dieser Stelle ihm herzlich zu danken.

Dresden, *Anorganisch-Chemisches Laboratorium der technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Oktober 1926.

Über gemischte elektrische Leitung in einheitlichen festen Verbindungen.

Von C. Tubandt und Hermann Reinhold.

Mit 2 Figuren im Text.

Die seit Jahrzehnten immer wiederkehrende Frage, ob in einheitlichen festen Stoffen nebeneinander Ionen- und Elektronenleitung stattfinden kann, fand ihre erste, sie in positivem Sinne entscheidende Beantwortung, als wir vor einigen Jahren die Existenz eines solchen gemischten Leiters im β-Schwefelsilber eindeutig nachweisen konnten.[1]) Seine Charakterisierung geschah unter Verwendung von in Zylinderform gegossenem oder aus dem Kristallpulver in Pastillen gepreßtem reinstem Schwefelsilber mit Hilfe der Kombinationen

Pt-Kathode–α-AgJ–β-Ag_2S–β-Ag_2S–β-Ag_2S–Ag-Anode und

Pt-Kathode–α-AgJ–β-Ag_2S–β-Ag_2S–β-Ag_2S–α-AgJ–Ag-Anode,

die, besonders dank des Schutzes, die das α-Jodsilber an der Kathode dem Schwefelsilber gegen sonst nicht fernzuhaltende Metallbrückenbildung gewährt, es ermöglichen, unter Ausschließung aller störenden Nebenwirkungen die elektrolytischen Effekte, Stoffumsatz an den Elektroden und Ionenüberführung, auf das genaueste zu messen. Es gelang so, den bündigen Beweis zu erbringen, daß das β-Schwefelsilber bei Temperaturen in der Nähe seines Umwandlungspunktes (179°) einen hinsichtlich der beiden Komponenten seines Leitvermögens, der Elektronen- und Ionenleitung, genau definierten gemischten Leiter darstellt. Der Anteil der Elektronenleitung am Gesamtstrom wurde zu rund 20% ermittelt.

Versuche, die wichtige Frage nach der Abhängigkeit der Verteilung des Stromes auf die beiden Leitungsarten von der Temperatur näher zu untersuchen, waren mit Hilfe der Kombinationsmethode in der angegebenen Form leider nur in einem engen Temperaturbereich durchführbar. Die bei 179° erfolgende Umwandlung des β-Schwefelsilbers in die α-Form, die mit einem sprung-

[1]) C. Tubandt, *Z. Elektrochem.* **26** (1920), 358; C. Tubandt, S. Eggert u. G. Schibbe, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **117** (1921), 1.

haften Übergang von gemischter zu rein elektrolytischer Leitung verbunden ist, sowie die Umwandlung des regulären Jodsilbers in die hexagonale Modifikation bei 145° und seine damit endende Schutzwirkung gegen Metallbrückenbildung[1]) setzen der Anwendung des Verfahrens unübersteigbare Grenzen. Konnte somit auch die Frage, ob es Leiter gibt, in denen in Abhängigkeit von der Temperatur ein kontinuierlicher Übergang zwischen Elektronen- und Ionenleitung stattfindet, auch noch nicht mit voller Sicherheit beantwortet werden, so ließen bei 170 und 150° ausgeführte Messungen doch immerhin so viel erkennen, daß der Anteil der Elektronenleitung an der Gesamtleitung mit sinkender Temperatur keinesfalls wächst, sondern abnimmt und zwar in einem Maße — bei 170° wurden 19,2%, bei 150° nur 17,1% Elektronenleitung gefunden —, aus dem man mit einiger Wahrscheinlichkeit schließen konnte, daß bei niederer Temperatur die Elektronenleitung ganz verschwinden, das β-Schwefelsilber dann also wie die α-Form einen reinen Ionenleiter darstellen wird.

Alle Bemühungen, an Stelle des α-Jodsilbers einen anderen festen Elektrolyten ausfindig zu machen, der auch bei niedrigeren Temperaturen in Verbindung mit dem Schwefelsilber einen hinreichenden Schutz gegen Metallfadenbildung und damit die Möglichkeit gewährt, der Frage experimentell weiter nachzugehen, blieben, wie vorauszusehen, ergebnislos. Dagegen gelangten wir ohne Schwierigkeit zum Ziele, als wir das Schwefelsilber unter Beibehaltung der übrigen Versuchsanordnung — Silberanode und daran unmittelbar anschließend ein System von aneinandergereihten Schwefelsilberzylindern — an der Kathodenseite mit wäßrigen Lösungen eines geeigneten Elektrolyten kombinierten, und durch die damit bewerkstelligte Verlegung der kathodischen Ionenentladung in die Lösung die gleiche Gewähr wie bei der Kombination mit α-Jodsilber erhielten, ohne Beeinträchtigung der elektrolytischen Leitung durch Metallfadenbildung aus dem Gewichtsverlust der Silberanode und den Gewichten der einzelnen Zylinder vor und nach Stromdurchgang auf Menge und Überführungsverhältnis der an der Leitung beteiligten Ionen schließen zu können. Dabei ist natürlich vorausgesetzt und in jedem Falle zu prüfen, daß nicht etwa Flüssigkeit in die zu untersuchende Substanz eindringt und den Leitungsvorgang beeinflußt, wie das bei nicht ganz trockenen Substanzen,

[1]) C. Tubandt u. S. Eggert, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **110** (1920), 208.

besonders Mineralien, beobachtet werden kann, wo nicht selten selbst geringste Feuchtigkeitsspuren den wahren Leitungscharakter verwischen, insbesondere bei metallischen Leitern oft merkliche Ionenleitung vortäuschen.

Praktisch läßt sich die Versuchsanordnung in einfachster Weise wie folgt einrichten. In ein im Stativ eingespanntes, in seiner lichten Weite dem Zylinderdurchmesser angepaßtes Glasrohr mit flachem Boden, in dessen Mitte sich eine enge Öffnung befindet, wird ein Dichtungsring eingelegt, auf diesen vier Schwefelsilberzylinder von 10 mm Durchmesser und etwa 5 mm Länge aufeinander geschichtet, der oberste mit einem Feinsilberblech und dieses wieder mit einem Platinblech, das die Stromzuführung vermittelt, bedeckt und das Ganze durch Belastung von oben fest zusammengedrückt. Durch die Dichtung gegen Eintritt von Flüssigkeit geschützt, wird das fertigbeschickte Glasrohr in ein Becherglas, das verdünnte Kaliumnitratlösung und die Kathode enthält, eingetaucht und damit der unterste Zylinder über die kleine, von der Dichtung freigelassene Fläche mit der Lösung in Berührung gebracht. Wie genaueste Wägungen der einzelnen Sulfidzylinder ergaben, wird von diesen auch bei 24 Stunden langer Berührung mit der Lösung keine Spur von Feuchtigkeit aufgenommen. Eine Beeinflussung des wahren Leitungscharakters der Verbindung ist von dieser Seite her also nicht zu erwarten.[1])

In gleicher Weise wie beim Schwefelsilber hat sich diese Anordnung auch bei der Untersuchung anderer, metallischer und elektrolytischer Leiter bewährt. In Fällen, wo eine direkte Berührung des Versuchsmaterials mit der Lösung nicht tunlich erscheint, kann es ohne Beeinträchtigung der Meßresultate durch Einschieben eines anderen geeigneten festen Elektrolyten von dieser getrennt werden. Ebenso kann, wo dies Vorteile verspricht, an der Anode eine andere Substanz eingeschoben werden.

In der folgenden Zusammenstellung bringen wir zur Kennzeichnung der Genauigkeit der erzielbaren Meßresultate zunächst die Ergebnisse einiger bei Zimmertemperatur mit rein elekrolytisch bzw. rein metallisch leitenden Stoffen mit Stromstärken von 0,1 bis 0,5 mA. ausgeführter Versuche.

---

[1]) Vgl. auch C. Tubandt, S. Eggert u. G. Schibbe, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **117** (1921), 17.

	Silberchlorid			Silberbromid			Silberjodid		
	Gewicht vor Stromdurchgang	Gewicht nach Stromdurchgang	Gewichtsänderung	Gewicht vor Stromdurchgang	Gewicht nach Stromdurchgang	Gewichtsänderung	Gewicht vor Stromdurchgang	Gewicht nach Stromdurchgang	Gewichtsänderung
Ag-Anode	0,3822	0,3709	−0,0113	0,4627	0,4100	−0,0527	0,4973	0,4661	−0,0312
Zylinder I	0,9272	0,9272	0,0000	0,9943	0,9943	0,0000	0,8358	0,8358	0,0000
„ II	1,0824	1,0824	0,0000	1,4386	1,4386	0,0000	1,8728	0,8728	0,0000
„ III	1,1433	1,1433	0,0000	1,6169	1,6169	0,0000	0,9907	0,9906	−0,0001
„ IV	1,6130	—	—	2,4494	—	—	1,0923	—	—
Ag im Coulometer			0,0113			0,0527			0,0312

	Kupferjodür			Bleisulfid		
	Gewicht vor Stromdurchgang	Gewicht nach Stromdurchgang	Gewichtsänderung	Gewicht vor Stromdurchgang	Gewicht nach Stromdurchgang	Gewichtsänderung
Cu- bzw. Pb-Anode	0,5567	0,5567	0,0000	0,5718	0,5718	0,0000
Zylinder I	1,6663	1,6663	0,0000	1,3914	1,3914	0,0000
„ II	1,9814	1,9814	0,0000	1,8991	1,8991	0,0000
„ III	1,9282	1,9282	0,0000	1,8927	1,8927	0,0000
„ IV	2,2554	—		2,4188	—	—
Ag im Coulometer			0,0682			0,1734

Die völlige Übereinstimmung des Gewichtsverlustes der Silberanode mit der im Coulometer abgeschiedenen Silbermenge zeigt, daß die drei Silberhalogenide auch bei gewöhnlicher Temperatur rein elektrolytisch leiten[1]), die völlige Unveränderthеit der Gewichte

[1]) Anm.: Bei Untersuchungen über die elektrochemische Reduktion fester Stoffe ist unlängst K. Fischbeck [*Z. anorg. u. allg. Chem.* **148** (1925), 97] durch Aufnahme der Stromspannungskurven zu dem Schluß gelangt, daß bei kathodischer Polarisation in einer Elektrolytlösung die festen Silberhalogenide sich wie reine Elektronenleiter verhalten und dementsprechend ihre Reduktion nicht von der Grenze Metallelektrode | festes Silbersalz, sondern von der Grenze festes Silbersalz | Lösung aus stattfinde. Nach unseren Erfahrungen trifft dies nicht zu: auch unter den von Fischbeck angewandten Bedingungen leiten die festen Silberhalogenide rein elektrolytisch; die scheinbare Verlegung des Ortes ihrer elektrochemischen Reduktion ist nichts anderes als eine Folge des Durchwachsens feinster Metallfäden durch den festen Elektrolyten, das gerade auch bei den Silberhalogeniden sich mit so großer Geschwindigkeit vollzieht, daß diese, besonders bei Verwendung dünner Schichten, die Salze schon unmittelbar nach Stromschluß als metallische Leiter erscheinen lassen. Ein einfacher Versuch läßt das sofort in sinnfälliger Weise deutlich werden. Hängt man einen Jodsilberzylinder an einem als Kathode angeschmolzenen

der drei Salzzylinder I—III zeigt, daß eine der Strommenge genau äquivalente Silbermenge durch sie hindurch gewandert ist, die Leitung also ausschließlich durch die Kationen erfolgt. Auch hierbei findet man die Gültigkeit des FARADAY'schen Gesetzes wieder mit einer Genauigkeit bestätigt, wie sie bei Lösungen nur in Ausnahmefällen erreichbar ist. Demgegenüber wird beim Kupferjodür und beim Bleisulfid nicht der mindeste elektrolytische Effekt bemerkbar, die beiden Verbindungen sind bei gewöhnlicher Temperatur reine Elektronenleiter.[1])

Silber- oder Platindraht so in eine Kaliumnitratlösung ein, daß das den Draht tragende Ende einige Millimeter aus der Flüssigkeit herausragt, so beobachtet man bei Anlegung einer Spannung von 24 Volt, daß die anfänglich weniger als 0,1 mA betragende Stromstärke sich im Laufe von 10—20 Minuten ganz allmählich auf 3 mA erhöht, um dann mit einem plötzlichen Ruck auf 80 bis 100 mA emporzuschnellen. Im gleichen Augenblick beginnt an der Oberfläche des Jodsilberzylinders, und zwar stets von einem einzigen, unmittelbar unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche gelegenen Punkte aus, sich metallisches Silber abzuscheiden, das sich dann rasch über die ganze eintauchende Zylinderfläche ausbreitet. Entfernt man das Silber und taucht wieder ein, so beginnt, und zwar jetzt sofort bei Stromschluß, von demselben Punkte aus die Reduktion von neuem. Kehrt man die Stromrichtung um, so sinkt die Stromstärke allmählich wieder auf den anfänglichen sehr geringen Betrag. Wiederherstellung der ursprünglichen Stromrichtung läßt dann alle Erscheinungen, wie sie vorher beobachtet wurden, in gleicher Weise sich wiederholen mit dem einzigen Unterschied, daß die nach einiger Zeit an der bis dahin unveränderten Zylinderoberfläche einsetzende Reduktion dann oft von einem anderen Punkte aus sich auszubreiten beginnt. Genau das gleiche Verhalten wie das Jodsilber zeigen unter entsprechenden Verhältnissen das Chlor- und das Bromsilber.

Die beobachteten Erscheinungen lassen keinen Zweifel, daß die festen Silberhalogenide auch bei kathodischer Polarisation elektrolytisch leiten, und daß die Verlagerung des Ortes ihrer Reduktion in Berührung mit einem wäßrigen Elektrolyten an die Grenze Silbersalz | Lösung lediglich durch von der Metallkathode dorthin vorwachsende feine Silberfäden, die man übrigens unter dem Mikroskop, oft auch mit bloßem Auge schon deutlich erkennen kann, hervorgerufen wird.

[1]) Wie wir in einer folgenden Abhandlung zeigen werden, ist dies bei beiden Verbindungen auch bei höheren Temperaturen der Fall, bei Kupferjodür jedoch nur bis etwa 240° hinauf. Bei weiterer Temperatursteigerung tritt in dieser Verbindung neben die Elektronenleitung in stetig steigendem Maße Ionenleitung hinzu, und es vollzieht sich über ein Temperaturgebiet von rund 150° ein völlig kontinuierlicher Übergang von reiner Elektronenleitung zu reiner Ionenleitung, der kurz vor der Umwandlung in die Hochtemperaturmodifikation bei 402° vollendet ist. Auch diese leitet dann weiter bis hinauf zum Schmelzpunkt rein elekrolytisch.

Für Untersuchungen des Schwefelsilbers in der Richtung, wie sie hier verfolgt wird, sind an die Reinheit des Materials allerhöchste Anforderungen zu stellen. Schon ganz geringe, analytisch mit Sicherheit nicht mehr nachweisbare Mengen von freiem Silber, wie sie sich auch bei sorgfältiger Darstellung der Verbindung leicht beimischen, lassen beim Stromdurchgang, auch bei wirksamem „Kathodenschutz" im Innern der Sulfidzylinder feinste, zwischen den eingeschlossenen Metallkriställchen nach der Anode hin wachsende Silberfäden entstehen, die ein der reinen Substanz nicht zukommendes Leitvermögen vortäuschen: der Lösungseffekt an der Silberanode und die durch die Grenzflächen zweier sich berührender Schwefelsilberzylinder hindurchwandernde Ag-Ionenmenge bleiben hinter dem Stromäquivalent zurück. Nicht minder störend können auch Spuren von überschüssigem Schwefel werden, sie können eine unter Umständen ganz beträchtliche Verschiebung des Verhältnisses von Elektronen- zu Ionenleitung in dem gemischtleitenden β-Schwefelsilber im Gefolge haben.

Um einwandfreies Material zu erhalten, verfährt man zweckmäßig so, daß man die durch Fällung erhaltenen Produkte unter Zusatz von etwas Schwefel im sauerstoffreien Stickstoffstrom einige Zeit bis dicht an den Schmelzpunkt erhitzt. Hierbei wird mit Sicherheit aller überschüssige Schwefel vertrieben, während thermische Zersetzung der Verbindung vermieden bleibt. Diese setzt, völligen Sauerstoffabschluß vorausgesetzt, erst etwa 30° oberhalb des Schmelzpunktes ein. Die Prüfung der Substanz auf völlige Reinheit läßt sich zuverlässig so durchführen, daß man mehrere aneinandergelegte Sulfidzylinder unter Einschiebung von regulärem Jodsilber an der Kathode zwischen Silberelektroden bei 200° mit Gleichstrom elektrolysiert. Ist die Substanz wirklich rein, so bleibt das Gewicht der einzelnen Zylinder auch bei Durchgang größerer Strommengen unverändert und die von der Anode zur Kathode hindurchtransportierte Silbermenge (Gewichtsverlust der Ag-Anode) entspricht auf das genaueste dem FARADAY'schen Gesetz. Ist die Substanz dagegen silberhaltig, so fällt der Gewichtsverlust der Silberanode merklich geringer aus, während gleichzeitig das Gewicht der Sulfidzylinder sich insgesamt um eben diesen am Anodeneffekt fehlenden Betrag vermindert. Da hierbei alles metallische Silber restlos aus dem Schwefelsilber herauselektrolysiert wird[1]), kann man auf diesem

[1]) Vgl. C. TUBANDT u. S. EGGERT, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **117** (1921), 48.

Wege auch silberhaltige Produkte zu weiterem Gebrauch auf das zuverlässigste reinigen. Zu den folgenden Versuchen sind nur so vorbehandelte Zylinder benutzt worden; sie verhalten sich auch nach ihrer Überführung in die β-Form stets vollkommen gleichartig.

β-Schwefelsilber.

Temperatur Stromstärke	20° 5,2 mA			60° 5,2 mA			100° 5,2 mA		
	Gewicht vor Strom-durchgang	Gewicht nach Strom-durchgang	Gewichts-änderung	Gewicht vor Strom-durchgang	Gewicht nach Strom-durchgang	Gewichts-änderung	Gewicht vor Strom-durchgang	Gewicht nach Strom-durchgang	Gewichts-änderung
Ag-Anode	0,6164	0,4922	−0,1242	0,5609	0,4683	−0,0926	0,8916	0,7884	−0,1
Ag_2S-Zylinder I	1,2434	1,2434	0,0000	1,4090	1,4089	−0,0001	1,4150	1,4151	+0,0
„ „ II	2,1776	2,1776	0,0000	2,1814	2,1814	0,0000	1,5860	1,5860	0,0
„ „ III	1,4780	1,4780	0,0000	1,5796	1,5796	0,0000	2,1902	2,1902	0,0
„ „ IV	1,3420	—	—	1,5332	—	—	1,6022	—	—
Ag im Coulometer			0,1306			0,1036			0,1
Proz. Elektronen-leitung		4,9 %			10,6 %			12,4 %	

In der obigen Tabelle führen wir drei bei 20, 60 und 100° in der oben beschriebenen Anordnung mit einer Stromstärke von 5,2 mA durchgeführte, in ihren Ergebnissen durch Kontrollversuche auf das beste bestätigte Versuche an. Wie man sieht, bleibt der Gewichtsverlust der Silberanode und entsprechend die durch die Berührungsfläche je zweier Schwefelsilberzylinder gewanderte Menge der Silberionen hinter der im Coulometer abgeschiedenen Silbermenge nicht unbeträchtlich zurück. Das β-Schwefelsilber charakterisiert sich damit als gemischter Leiter. Als Anteil der Elektronenleitung an der Gesamtleitung berechnet sich

bei 100° 12,4 % Elektronenleitung
„ 60° 10,6 % „
„ 20° 4,9 % „

Das Verhältnis von Elektronen- zu Ionenleitung verschiebt sich mit sinkender Temperatur in erheblichem Maße zugunsten der Ionenleitung. Die erhaltenen Werte schließen sich den früher für höhere Temperaturen gefundenen

bei 170° 19,2 % Elektronenleitung
„ 150° 17,1 % „

gut an. Die Möglichkeit eines kontinuierlichen Überganges zwischen Elektronen- und Ionenleitung in einem einheitlichen Stoff erscheint

damit für einen größeren Temperaturbereich experimentell völlig sichergestellt.

Nun hatten jene früheren Versuche aber auch schon des weiteren erkennen lassen, daß neben der Temperatur sehr wahrscheinlich auch die Feldstärke auf das Verteilungsverhältnis der beiden Leitungsarten im β-Schwefelsilber von Einfluß ist. Bei einer Versuchstemperatur von 150° z. B. wurden bei 5 mA Stromstärke[1]) 17,1 %, bei 40 mA 18,8 %, bei 75 mA 20,6 % Elektronenleitung, also eine merkliche Begünstigung der Elektronenleitung bei wachsender Feldstärke gefunden. Mochten angesichts der Meßgenauigkeit der Methode die gefundenen Werte selbst nun aber auch als völlig zuverlässig erscheinen, so konnte man doch darüber in Zweifel sein, ob ihre Zunahme mit dem Wachsen der Feldstärke in unmittelbarem Zusammenhange steht. Es konnte nicht als ausgeschlossen betrachtet werden, daß diese Zunahme der Elektronenleitung nichts anderes ist als die Folge einer durch Joulewärme im Innern des Leiters hervorgerufenen Temperaturerhöhung, die, wie gezeigt, in gleicher Richtung auf das Verteilungsverhältnis der beiden Leitungsarten wirkt. Ausdehnung der Versuche auf das durch die neue Versuchsanordnung zugängig gewordene Gebiet niedrigerer Temperaturen zeigt jedoch, daß das Verteilungsverhältnis unmittelbar von der Feldstärke beeinflußt wird, und daß dieser Einfluß um so stärker hervortritt, je niedriger die Temperatur ist.

Wie die beistehende tabellarische und graphische Darstellung der Versuchsergebnisse deutlich erkennen läßt, nimmt der Anteil der Elektronenleitung am Gesamtstrom bei niedrigen Temperaturen

20°		60°		100°		150°		170°	
Stromstärke mA	Proz. Elektronenleitung	Stromstärke mA	Proz. Elektronenleitung	Stromstärke mA	Proz. Elektronenleitung	Stromstärke mA	Proz. Elektronenleitung	Stromstärke mA	Proz. Elektronenleitung
1,3	1,5	1,0	7,0	1,0	10,1				
1,5	1,8	2,0	8,5			1,8	16,8		
2,8	2,2								
5,2	4,9	5,2	10,6	5,2	12,4	5,0	17,1	5,0	19,2
		20	13,7	20	14,7	7,0	17,8		
		40	18,0	40	18,7	40	18,8	40	20,6
						75	20,6		

[1]) Sämtliche hier angeführten Stromstärken beziehen sich auf Schwefelsilberzylinder von 10 mm Durchmesser (0,785 cm² Querschnitt).

mit wachsender Stromdichte sehr stark zu — bei 20° bedingt eine Erhöhung der Stromstärke von 1 auf 5 mA eine Zunahme der

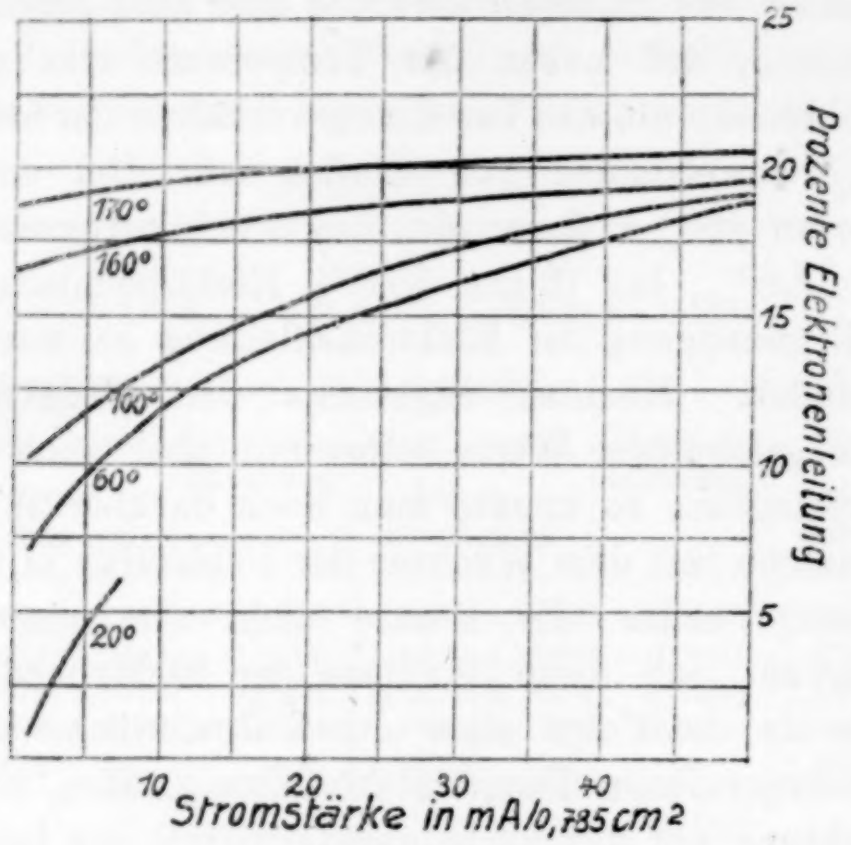


Fig. 1.

Elektronenleitung auf ungefähr das Fünffache — mit steigender Temperatur tritt der Einfluß der Stromdichte jedoch mehr und mehr

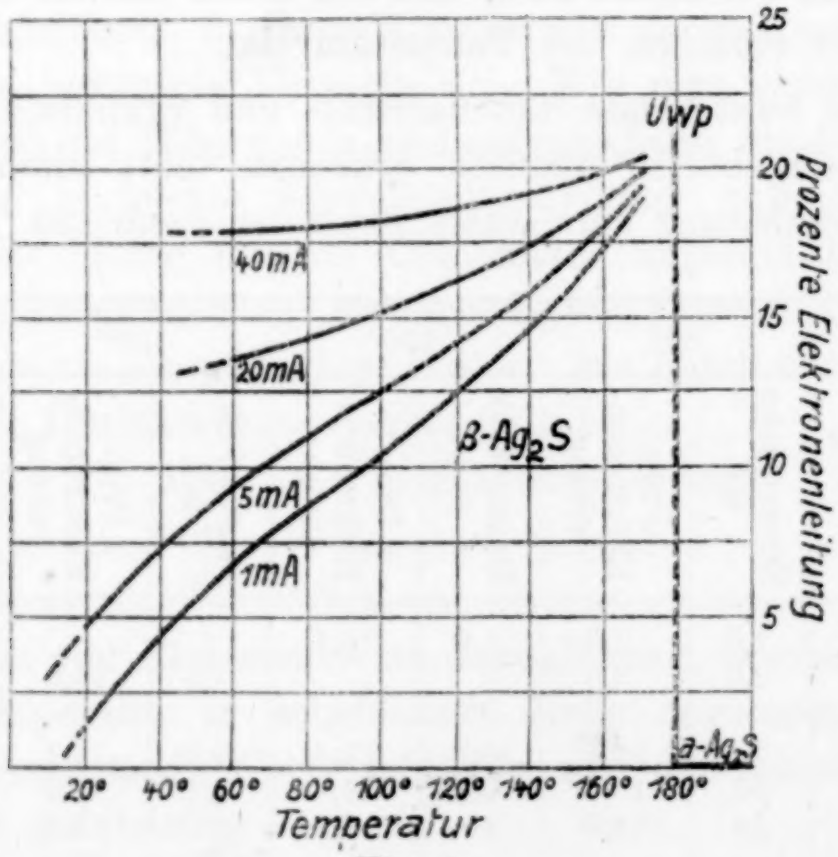


Fig. 2.

zurück, um schließlich bei Temperaturen in der Nähe des Umwandlungspunktes (179°) fast völlig zu verschwinden. Gleicherweise

wie bei höheren Temperaturen von der Stromdichte wird das Verhältnis von Elektronen- zu Ionenleitung bei höheren Stromdichten mehr und mehr unabhängig von der Temperatur. Steigende Temperatur und Stromdichte wirken also beide in dem Sinne, daß das Verteilungsverhältnis beider Leitungsarten einem höchsten, beim Umwandlungspunkte liegenden, bei höheren Stromdichten, wenigstens annähernd, aber auch schon bei wesentlich niedrigerer Temperatur erreichten Grenzwerte zustrebt. Er beträgt etwa $\frac{21\,\%\text{ Elektronenleitung}}{79\,\%\text{ Ionenleitung}}$. Mit sinkender Temperatur verschiebt sich das Verhältnis kontinuierlich zugunsten der Ionenleitung derart, daß bei Stromdichten bis etwa 5 mA/cm² die Elektronenleitung bei Temperaturen um 0° völlig verschwindet, daß β-Schwefelsilber von da an also gleich der α-Modifikation als reiner Ionenleiter erscheint.

Infolge des verhältnismäßig hohen Widerstandes des β-Schwefelsilbers läßt sich auch bei kleinen Stromstärken eine merkliche Erwärmung des Leiters über die Außentemperatur und damit eine gewisse Unsicherheit in der Temperaturzugehörigkeit der Meßergebnisse bei den niedrigeren Temperaturen nicht ganz vermeiden. Mit steigender Temperatur verschwindet dieser Einfluß jedoch sehr bald; schon bei 60° war bei einer Stromstärke von 1 mA keine nennenswerte Temperaturerhöhung durch Joulewärme mehr nachzuweisen. Es werden also wenigstens die bei den niedrigsten Versuchstemperaturen gefundenen Werte des Anteils der Elektronenleitung am Gesamtstrom eher noch etwas niedriger als angegeben zu setzen sein.

Vorsichtiger zu beurteilen ist die Rolle, die die Joulewärme bei den bei gleicher Temperatur mit verschiedenen Stromstärken durchgeführten Versuchen spielen könnte. Fraglos ist ein Teil der Begünstigung der Elektronenleitung durch wachsende Stromstärke, wie sie namentlich bei niedrigeren Temperaturen hervortritt, auf Rechnung einer in gleicher Richtung wirkenden Temperaturerhöhung des Schwefelsilbers durch die Stromwärme zu setzen. Ebenso sicher erscheint es uns nach den bisherigen Feststellungen aber auch, daß die tatsächlich auftretenden Temperaturerhöhungen bei weitem nicht ausreichen, um ihnen allein den bei Erhöhung der Feldstärke eintretenden Effekt zuschreiben zu können. Immerhin, die Tatsache, daß bei höheren Temperaturen, wo infolge des stark verminderten Widerstandes des Schwefelsilbers nennenswerte Temperaturerhöhungen durch die Stromwärme kaum mehr in Frage kommen, auch der

Einfluß der Feldstärke auf die Verteilung des Gesamtstroms auf die beiden Leitungsarten erheblich vermindert erscheint, fordert zu größter Vorsicht auf. Es wird versucht werden, die durch die Stromwärme bei verschiedenen Temperaturen und Stromstärken verursachten Temperaturerhöhungen genauer zu bestimmen, als dies bei der jetzigen Versuchsanordnung möglich war.

Kennt man das spez. Leitvermögen des β-Schwefelsilbers, so ist man nun auch in der Lage, den in Ohm^{-1} ausgedrückten Leitwert zu berechnen, den die Verbindung einerseits als Elektronenleiter, anderseits als Ionenleiter bei verschiedenen Temperaturen besitzt, und zu prüfen, in welcher Weise die so erhaltenen Größen, die man als spez. metallisches und spez. elektrolytisches Leitvermögen des β-Schwefelsilbers bezeichnen könnte, sich mit der Temperatur verändern. Von den bekannt gewordenen Leitfähigkeitsmessungen dürften die von URASOW[1]), obwohl an Präparaten erhalten, die infolge ihrer Herstellungsweise kleine Mengen von freiem, metallischem Silber enthielten, und infolgedessen noch mit einer gewissen Unsicherheit behaftet[2]), als die zurzeit genauesten anzusehen sein. Unter Zugrundelegung einer seiner Meßreihen, die Temperaturen von 25—200° umfaßt, erhält man bei Verwendung der mit 1 mA Stromstärke erhaltenen Überführungszahlen für die beiden Teilleitfähigkeiten die in der folgenden Tabelle (Spalte 6 und 8) zusammengefaßten Werte. Die Temperaturabhängigkeit der beiden Leitfähigkeiten läßt sich wie die der Gesamtleitung (URASOW) in befriedigender Weise durch die Beziehung

$$\varkappa_t = \varkappa_0 \, e^{\alpha t}$$

ausdrücken. Unter Einsetzung der durch graphische Interpolation erhaltenen Konstantenwerte für $\varkappa_0$ und α gilt

für die Gesamtleitung:	$\varkappa_t = 0{,}0003156 \, e^{0{,}051753\, t}$	(nach URASOW)
„ „ Ionenleitung:	$\varkappa_t' = 0{,}0003156 \, e^{0{,}05097\, t}$	
„ „ Elektronenleitung:	$\varkappa_t'' = 0{,}0000144 \, e^{0{,}05987\, t}$	

Wie die Tabelle erkennen läßt, passen sich die für die Gesamtleitung und für die Ionenleitung experimentell gefundenen Werte der Formel über das ganze untersuchte Temperaturgebiet von 20° bis zum Umwandlungspunkt befriedigend an. Daß die Formel sich

---

[1]) *Journ. d. russ. phys.-chem. Ges.* **51** (1919), 311.

[2]) Die mit verschiedenen Präparaten ausgeführten Meßreihen URASOW's weisen untereinander Abweichungen bis etwa 20% auf.

Temp.	Spez. Gesamtleitfähigk. (nach URASOW)		Proz. Anteil beider Leitungsarten		Spez. Teilleitfähigkeiten elektrolytisch		metallisch	
	gef.	ber.	elektr.	metall.	gef.	ber.	gef.	ber.
20°	0,000912	0,000888	98,7	1,3	0,000900	0,000876	0,000012	[0,000047]
60	0,00708	0,00705	93,0	7,0	0,00658	0,00673	0,00050	0,00052
100	0,0585	0,0558	89,9	10,1	0,0526	0,0518	0,0059	0,0058
150	0,741	0,741	83,8	16,2	0,621	0,662	0,120	0,115
170	1,994	2,090	81,25	18,75	1,62	1,82	0,372	0,378

auch auf die Elektronenleitung (und infolgedessen auf die Gesamtleitung) anwendbar erweist, hat natürlich nichts zu bedeuten und ist kaum mehr als eine Zufallserscheinung. Angesichts der vermutlich sehr verwickelten Art ihres Zustandekommens wird man zweifeln müssen, ob sie überhaupt durch eine einfache Formel wiedergegeben werden kann.

War durch unsere früheren Untersuchungen am Schwefelsilber bereits der experimentelle Beweis erbracht worden, daß in einheitlichen festen Verbindungen gemischte Leitung tatsächlich möglich ist, so konnte im Vorstehenden zum ersten Male auch die bisher noch offene Frage, ob man es bei derartigen Leitern mit kontinuierlichen, in Abhängigkeit von der Temperatur sich vollziehenden Übergängen zwischen Ionen- und Elektronenleitung zu tun hat, in positivem Sinne entschieden werden. Im vorliegenden Falle ist diesem Übergange beider Leitungsarten ineinander allerdings auf der einen Seite eine Grenze gesetzt, indem die mit steigender Temperatur fortschreitende Umwandlung der bei niedriger Temperatur bestehenden reinen Ionenleitung in Elektronenleitung weit vor ihrer Vollendung beim Modifikationswechsel (179°) scharf abgeschnitten wird, die Verbindung sich sprunghaft aus einem gemischten Leiter wieder in einen reinen Ionenleiter verwandelt, woran sich dann auch bei weiterem Steigen der Temperatur — die Versuche wurden bis 600° fortgesetzt — nichts mehr ändert. Es gibt jedoch, wie vorgreifend hier sogleich bemerkt sein möge, auch Verbindungen, in denen mit sich ändernder Temperatur ein vollständiger stetiger Übergang rein elektrolytischer zu rein metallischer Leitung beobachtet werden kann. Eine solche Verbindung wurde von TUBANDT und RINDTORFF im γ-CuJ aufgefunden, auch β-Kupferbromür und sogar Kupferchlorür gehören hierher; es wird darüber in Bälde an gleicher Stelle ausführlicher berichtet werden.

Wie dieses gemischte Leitvermögen zustande kommt, woher die bei niederer Temperatur gänzlich fehlenden Leitungselektronen stammen, darüber etwas Bestimmtes auszusagen, fehlen hinlänglich gesicherte Anhaltspunkte. Doch läßt sich darüber mancherlei vermuten, und es scheint, daß vielleicht gerade von dieser Seite her auch einiges für das Verständnis der metallischen Leitung zu erwarten ist.

Die Tatsache, daß das β-Schwefelsilber bei Temperaturen von etwa 0^0 abwärts wie das α-Schwefelsilber rein elektrolytisch leitet, zeigt, daß ihm wie jenem ein Ionengitter zukommt. Auch bei diesen niedrigen Temperaturen bleibt das Schwefelsilber (als welchen wir es schon früher bei höheren Temperaturen, in der α-Form, charakterisierten) der bestleitende feste Elektrolyt, den wir kennen. Sämtliche anderen festen Elektrolyte — auch die Silberhalogenide machen davon keine Ausnahme — haben bei Zimmertemperatur ein um viele Zehnerpotenzen kleineres Leitvermögen als das Schwefelsilber. Ob ein reines Ionengitter von Elektronen durchlaufen werden kann, darüber wissen wir erfahrungsgemäß nichts. Man könnte sich vorstellen, daß durch Energiezufuhr die Stabilität der äußersten Schale des normalen Silberions so geändert wird, daß Leitungselektronen von ihr abgegeben werden können. Für eine solche Annahme scheint ganz besonders auch das Verhalten der schon erwähnten Kupferverbindungen zu sprechen, bei denen man es wohl mit Sicherheit mit reinen Ionengittern zu tun hat. Wie wir zeigen konnten, leitet nicht nur das dem β-Ag_2S analoge β-Cu_2S gemischt (mit starkem Vorwiegen der Elektronenleitung), während die α-Form gleich der des Schwefelsilbers einen reinen Ionenleiter darstellt, sondern das gleiche ist bei niedrigeren Temperaturen auch der Fall beim γ-CuJ (β- und α-CuJ leiten rein elektrolytisch), ja sogar beim β-CuBr und bei CuCl, bei Verbindungen also der stark elektronenaffinen Halogene, von denen man bisher keine kannte, bei der mit Sicherheit Elektronenleitung nachgewiesen werden konnte.

Gleichwohl möchten wir es für das Wahrscheinlichere halten, daß es die Valenzelektronen sind, die im β-Schwefelsilber die mit steigender Temperatur zunehmende metallische Leitung besorgen. Wenn auch nicht mit Sicherheit nachgewiesen, so doch durch mancherlei Beobachtungen angedeutet, scheinen auch sonst Fälle vorzukommen, wo bei höheren Temperaturen Ionengitter in Atomgitter übergehen und die Valenzelektronen damit in einen Zustand zurückkehren ähnlich dem, in dem sie sich in den Metallen und

den rein metallisch leitenden Verbindungen (Sulfiden, Oxyden usw.) befinden. Das wird um so leichter geschehen können, je geringer die Elektronenaffinität des Anions und je größer die Ionisierungsarbeit des Metalles ist. Ein solcher Fall ist aber in dem Schwefelsilber mit der geringen Elektronenaffinität des Schwefels und der verhältnismäßig geringen Tendenz des Silbers, in den Ionenzustand überzugehen, gegeben. Dasselbe gilt für das sich analog verhaltende Kupfersulfür. Vorstellungen dieser Art sind bereits von HEVESY[1]) herangezogen worden, um den sehr verschiedenen Auflockerungsgrad von Ionengittern, wie er in den Absolutwerten des Leitvermögens fester Elektrolyte, besonders bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes zum Ausdruck gelangt, zu erklären. Während also, so kann man vermuten, z. B. bei Kaliumchlorid, entsprechend der geringen Ionisationsarbeit des Kaliums und der großen Elektronenaffinität des Chlors, vermöge der Wärmeschwingungen nur ein verschwindend kleiner Teil der den Kristall aufbauenden Ionen neutralisiert wird, wird beim Schwefelsilber infolge der viel geringeren Tendenz seiner Ionen, den Ionenzustand beizubehalten, eine sehr viel größere Zahl von diesen in den Atomzustand übergehen. In gleichem Maße, als diese Zahl mit steigender Temperatur zunimmt, wird sich die Zahl von Valenzelektronen, deren Freiwerden der schwach elektroaffine Schwefel nicht zu hindern vermag, vergrößern und für den Stromtransport verfügbar werden. Nimmt man weiter an, daß ein elektrisches Feld der Bindung dieser Elektronen durch die neutralisierten Schwefelatome auf dem Wege durch das Gitter entgegenwirkt, so würde damit auch ein Erklärung des experimentellen Befundes, daß wachsende Spannungen eine Begünstigung der Elektronenleitung bedingen, gewonnen sein.

Wenn dieser mit steigender Temperatur im β-Schwefelsilber stetig fortschreitende Vorgang beim Modifikationswechsel plötzlich gänzlich aufgehoben erscheint, an Stelle der gemischten wieder rein elektrolytische Leitung tritt, so ist dies offenbar nichts anderes als ein Ausdruck für starke Änderungen im innern Aufbau des Leiters, letzten Endes also des Zustandes der den Kristall aufbauenden Ionen (etwa der Überführung von Elektronen in andere Quantenbahnen), Änderungen, wie sie gerade beim Modifikationswechsel bei Elementen und Verbindungen häufig beobachtet werden und sich unter anderem namentlich auch in starken Änderungen der Leit-

[1]) *Z. phys. Chem.* **101** (1922), 348.

fähigkeit äußern. Wir haben hier einen Fall vor uns, wo durch solche Änderungen des inneren Aufbaues des Leiters nicht nur, wofür es zahlreiche Beispiele gibt, der Absolutwert des Leitvermögens weitgehend beeinflußt, sondern auch der Leitungscharakter gänzlich verändert wird. Wie beim Schwefelsilber finden wir auch bei allen anderen Verbindungen, bei denen Übergänge der beiden Leitungsarten ineinander bisher beobachtet werden konnten, diese, soweit es sich dabei um Verbindungen handelt, die in mehreren Modifikationen auftreten, immer auf eine, und zwar die Tieftemperaturmodifikation, die zugleich auch die mit den kleineren Ionenabständen ist, beschränkt, während die Hochtemperaturmodifikationen mit den größeren Ionenabständen stets rein elektrolytisch leiten.

Zusammenfassung.

Die von uns früher angegebene Methode, den Leitungscharakter einer festen Verbindung, elektrolytische, metallische und gemischte Leitung, unter sicherem Ausschluß aller durch sekundäre Erscheinungen veranlaßter Störungen zu bestimmen, wird so modifiziert, daß sie auch bei niedrigen Temperaturen verwendbar ist.

Für das vor einiger Zeit von uns als gemischter Leiter charakterisierte β-Schwefelsilber wird der experimentelle Nachweis erbracht, daß sich in ihm in Abhängigkeit von der Temperatur ein kontinuierlicher Übergang zwischen Ionen- und Elektronenleitung vollzieht, der jedoch beim Modifikationswechsel, wo die Verbindung von gemischter zu rein elektrolytischer Leitung überspringt, weit vor seiner Vollendung unterbrochen wird. Der Anteil der Elektronenleitung am Gesamtstrom nimmt mit steigender Temperatur zu. Wachsende Stromstärke begünstigt die Elektronenleitung.

Es werden Vorstellungen besprochen, durch die der Übergang der beiden Leitungsarten ineinander mit der Elektronenaffinität der den Kristall aufbauenden Ionen in Zusammenhang gebracht wird.

Halle, *Physikalisch-chemisches Laboratorium des Chemischen Instituts der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Dezember 1926.

Über die Entdeckung und die K-Absorptionskante des Elementes mit der Ordnungszahl „61“.

Von Rita Brunetti.

Mit einer Figur im Text.

Im Anfang des Jahres 1924 und im Sommer 1926 wurden vom Verfasser röntgenographische Forschungen gemacht zu dem Zwecke, Spuren von dem Element mit der Ordnungszahl 61 — welches in Mendelejeff's Tabelle noch fehlte und zu der Gruppe der seltenen Erden zwischen Neodym und Samarium gehört — aufzudecken.

Der Verfasser wurde von den Professoren L. Rolla und L. Fernandes aufgefordert, diese Untersuchung auszuführen. Sie hatten bei einem didymischen Material, welches der Fraktionierung unterworfen worden war, bemerkt, daß eine optische Absorptionsbande ein merkwürdiges Verhalten zeigte. Dieses Verhalten konnte von der Konzentrierung eines neuen Elements in den aufeinanderfolgenden Fraktionen verursacht sein, welches aber in diesem Falle nur das Element 61 sein konnte. Die Forschung des Jahres 1924, die nach der Methode der K-Absorptionskanten ausgeführt wurde, schien diese Vermutung zu bestätigen. Wegen der geringen verfügbaren Menge von fraktioniertem Material und infolge der experimentellen Schwierigkeiten wurde diese Untersuchung nicht ganz beendigt; die vorläufigen Ergebnisse wurden in einem versiegelten Brief der „R. Accademia Nazionale dei Lincei“ in Rom übergeben, in der Erwartung, daß aus neuem, von den Herren L. Rolla und L. Fernandes bereitetem Material größere Evidenz zu erhalten wäre. Über diese letzten Versuche wollen wir hier berichten.

1. Es schien vom Anfang an, daß die Forschung von einer möglichen Spur einer seltenen Erde — auf Grund der Nachrichten über die Forschungsmethode, welche Coster[1]) in seiner Arbeit über die L-Spektra von Elementen zwischen La und Lu angibt — keine sichere Kenntnis erhalten könnte, wenn sie nach der Methode der L-Spektra ausgeführt würde.

---

[1]) *Phil. Mag.* **43** (1922), 1070 und **44** (1922), 5.

Die normalen experimentellen Bedingungen waren nicht hinreichend, um das Problem zu lösen; und bei besonders erzwungenen Bedingungen war es wegen des Reichtums der L-Spektra immer möglich, daß sekundäre Linien (von Unreinheiten verursacht) die hauptsächlichen Linien des Elements 61 verdecken konnten.

Die vor kurzem veröffentlichte Arbeit von Hopkins Harris und Yntema[1]) über die Untersuchung der L_α- und L_β-Linien des Elements 61 läßt besonders die Gültigkeit der Gründe hervortreten welche uns zwangen, einen anderen Weg für die Identifizierung des vermuteten Elements zu suchen. In der Tat ist diese Arbeit vielleicht nicht ganz von den Zweifeln frei, welche wir im Jahre 1924 ausgedrückt haben.

Dagegen konnte die eindeutige Beziehung zwischen Elementen und K-Absorptionskanten endgültige Resultate geben, wenn von den Mängeln des Instrumentes verursachte Täuschungen durchaus ausgeschlossen wurden.

2. Die Empfindlichkeit der Absorptionsmethode ist in dem Spektralbereiche, wo die Grenze des Elements 61 liegt, nicht sehr groß. Man kann berechnen, daß beim Übergang einer Absorptionskante mit 0,001 g Substanz pro cm^2 der Intensitätssprung 2,4 % beträgt. Wenn auch dieser mit bloßem Auge in bequemer Weise nicht erkennbar ist, kann man ihn doch durch das Photometer gut sichtbar machen.

In der Tat konnte M. de Broglie[2]) eine Menge Barium von dieser Größenordnung entdecken. Wir haben unmittelbar einige Proben gemacht, indem wir gewogene Mengen von Neodym in eine Lösung von Praseodym (welche früher durch optische Beobachtungen von Neodym frei beurteilt wurde) einführten; diese Proben haben die Ergebnisse der Rechnung bestätigt.

Die gelbe und grüne Bande des Neodyms war auch für zehnmal kleinere Mengen als jene der röntgenographischen Probe ziemlich intensiv: d. h. die Empfindlichkeit der optischen Methode ist größer als jene der Röntgenstrahlenabsorption im K-Bereich.

Für die Untersuchung des Elements 61 war es also notwendig, eine Schicht von absorbierender Substanz zu erhalten, in welcher wenigstens pro cm^2 0,001 g des gesuchten Elements enthalten waren.

---

[1]) *Journ. of Amer. Chem. Soc.* 48 (1926), 1594.

[2]) Les Rayons X, 2, Paris 1922.

Wenn die optischen Erscheinungen richtig ausgelegt wurden, konnte man schließen, daß das Problem nicht unlösbar war und innerhalb der experimentellen Möglichkeiten lag.

3. Nur mußte man dabei vermeiden:

I. bei langandauernden Aufnahmen mit sehr durchdringenden Strahlen die Platte zu stark zu verschleiern,

II. die Anwesenheit einer Diskontinuität des kontinuierlichen Spektrums, verursacht von a) der absorbierenden Schicht, b) der Antikathode der Röntgenröhre, c) dem Kristalle.

Die erste Bedingung wurde erreicht, indem die Röntgenröhre in eine Kabine von Eisenbeton gelegt wurde. Diese Kabine war mit Blei vollständig gefüttert, welches an der vorderen Seite die Dicke von 2 cm erreichte. Auch der Siegbahnspektrograph für harte Strahlungen war in Blei eingehüllt. Um die unter II b) angegebene Schwierigkeit zu vermeiden, wurde der Spektrograph im mittleren Spektralbereich in gleichmäßiger Bewegung erhalten.

Die 1 oder 2 cm dicke Schicht bestand aus einer Nitratlösung. Die durchsichtigen Wände des Gefäßes waren aus Celluloid.

Der Kristall war ein vortreffliches Muster von Steinsalz etwa 2 mm dick. Seine Eigenschaften wurden auf zweierlei Weise probiert: durch das Studium des Wolfram-K-Spektrums und durch Beobachtung der K-Absorptionskanten von Elementen, welche in der Nähe des Elements 61 liegen.

Ohne absorbierende Schicht oder mit absorbierender Schicht aus destilliertem Wasser war das kontinuierliche Spektrum immer gleichmäßig.

Doch wurde der Vorsicht halber vor und nach jeder Aufnahme eine Prüfung des kontinuierlichen Spektrums ohne absorbierende Substanz ausgeführt.

4. Die Untersuchung führten wir an der samarischen Fraktion aus, welche von den Professoren L. Rolla und L. Fernandes geliefert worden war. Sie war nur mit geringen Mengen von Neodym verunreinigt. So konnte zwischen den Absorptionsbanden von Samarium und Neodym auch bei starker Dicke der absorbierenden Substanz ein ziemlich intensives kontinuierliches Spektrum durch Aufnahmen von mäßiger Dauer erhalten werden. Die Bedingungen waren besser als diejenigen, welche durch die neodymische Fraktion erreichbar waren.

Die Proben wurden bei wachsender Dichte der Nitratlösung zwischen 0,7 und 2 g pro cm^2 erhalten. Die entsprechenden Expo-

sitionszeiten lagen zwischen 8 und 20 Stunden, mit 120 KV. und 2,5—3 MA. Zuweilen, um Zeit zu ersparen, wurde ein Verstärkungsschirm verwendet, obgleich dieser nicht sehr geeignet ist (wegen der Diffusion bei den Kantenrändern), sehr deutlich ausgeprägte Kanten hervortreten zu lassen. Die Bande des Elements 61 sollte etwa in der Hälfte der Entfernung zwischen der K-Diskontinuität von Sa und Nd (etwa 2 mm, weil die Dispersion unseres Instrumentes etwa 1 mm für 10 U X beträgt) liegen.

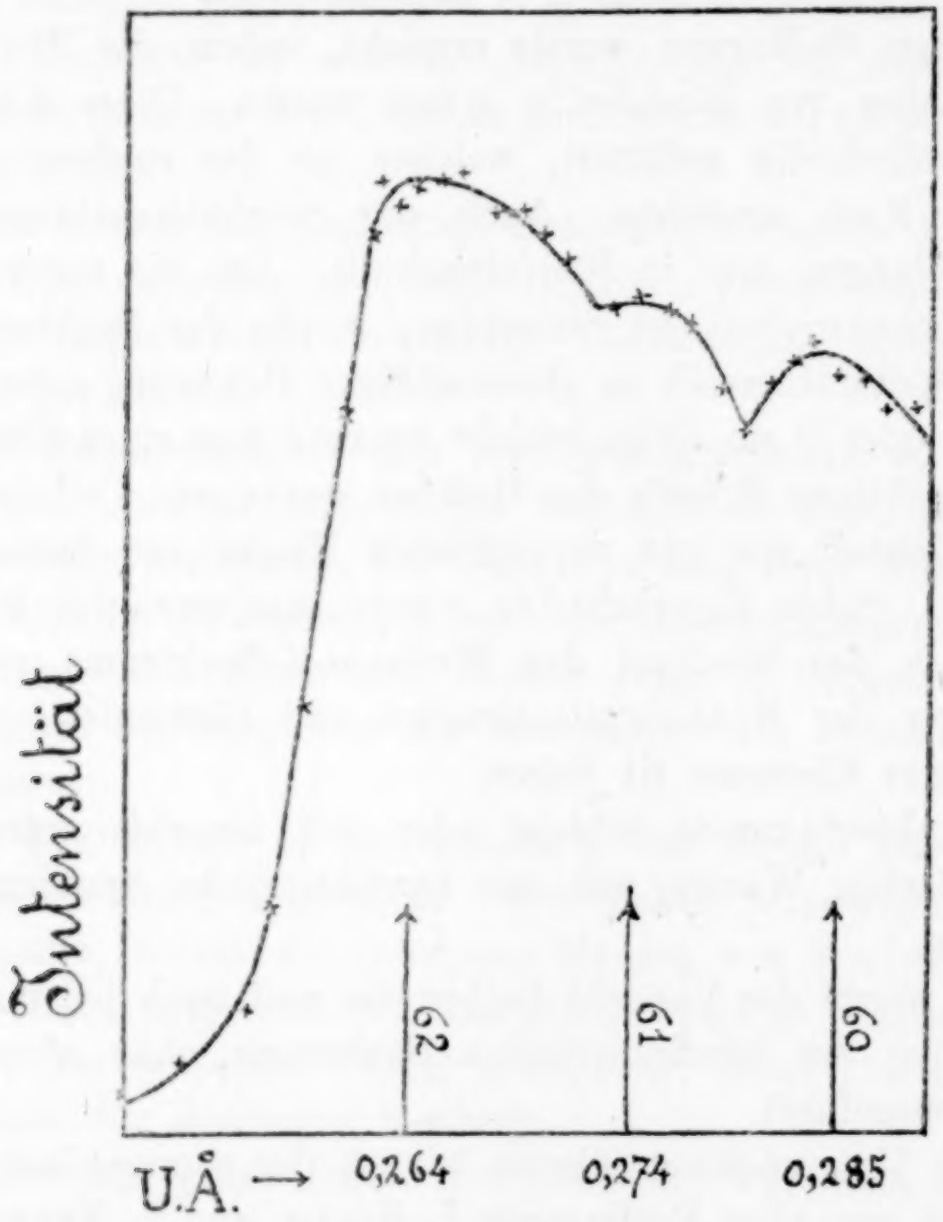


Fig. 1.

Auch bei den Aufnahmen, welche unter schlechteren experimentellen Bedingungen erhalten wurden, kann man nicht das Vorhandensein der gesuchten Diskontinuität (berechnete Wellenlänge 274 U X) ausschließen. Die besten Bedingungen von Sichtbarkeit mit unserem Apparat wurden mit einer Dichte von 0,9 g pro cm^2 und bei einer Expositionszeit von 10 Stunden erhalten. Die Abbildung Fig. 1 stellt die Photometrie einer von den erhaltenen Photographien dar.

5. Aus den vorsichtigen Versuchsbedingungen und den erhaltenen Ergebnissen können wir schließen, daß die K-Kante des Elements 61 von uns aufgefunden worden ist. Somit ist in der samarischen Fraktion, welche aus brasilianischem Monazyt von den Professoren L. ROLLA und L. FERNANDES gewonnen wurde, das Vorhandensein des Elements 61 nachgewiesen.

Der versiegelte Brief, welcher die vorläufigen Ergebnisse enthielt, wurde am 7. November geöffnet, weil die in ihm enthaltenen Resultate durch die jetzigen Untersuchungen vollständig bestätigt wurden.

In diesem Brief bemerkten wir: „Die Aufmerksamkeit wird besonders auf den Spektralbereich zwischen Samarium und Neodym zusammendrängt, wo fast bei allen Aufnahmen 1 mm vor der Neodymgrenze eine Diskontinuität über dem kontinuierlichen Grund sich zeigte, die nicht anders als eine wahre Absorptionskante erklärlich war. Die Gestalt und Lage dieser Diskontinuität läßt die Vermutung zu, daß in dem untersuchten Material das zwischen Neodym und Samarium in der MENDELEJEFF's Tabelle liegende Element mit der Atomzahl 61 vorhanden sei.“[1])

Aus diesem Grunde glauben wir, daß die Priorität der Entdeckung des Elements der Atomzahl 61 uns und unseren Mitarbeitern zukommt.

---

[1]) *Rend. R. Acc. dei Lincei*, **4** (1926) 515.

Florenz, *Physikalisches Institut der königlichen Universität zu Arcetri, Oktober 1926.*

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Dezember 1926.

Die Löslichkeit der Metalle der Eisengruppe und des Kupfers im Quecksilber.

Von G. Tammann und K. Kollmann.

Mit 3 Figuren im Text.

Die Löslichkeit dieser Metalle in Quecksilber ist sehr gering. Aus der Spannung der bei einer bestimmten Temperatur gesättigten Amalgame kann die Sättigungskonzentration dieser Metalle berechnet werden, wenn die Spannungsdifferenzen dieser Metalle gegen die Kalomelelektrode bekannt sind.

Die Potentiale der gesättigten Amalgame können in folgender Weise bestimmt werden. Scheidet man in Quecksilber nicht zu geringe Mengen der drei genannten Metalle elektrolytisch ab und beobachtet darauf den Spannungsabfall des Amalgams mit der Zeit, gemessen gegen eine Kalomelelektrode, so fällt die Spannung zuerst schnell ab, um dann längere Zeit einen unveränderlichen Wert einzunehmen, dem schließlich nach einer gewissen Zeit, proportional der im Amalgam vorhandenen Metallmenge, ein Abfall auf eine verschwindend kleine Spannung folgt.

Gemessen wurden folgende Ketten:

$$\mathrm{Me}\ x\ \mathrm{Hg}\ |\ 1\ \text{molar}\ \mathrm{MeSO_4}\ \mathrm{HgCl}\ |\ \mathrm{Hg}.$$

Aus der Anzahl Ampèresekunden, die vom Eisenamalgam zum Quecksilber flossen, wurde die Menge Eisen berechnet (Spalte 1 der folgenden Tabelle); mit einem Silbervoltameter war das betreffende Galvanometer geeicht worden.

Fe.

Fe in mg	Molenbruch Fe	Unveränderliches Potential
$1{,}5 \cdot 10^{-2}$	$3{,}3 \cdot 10^{-6}$	
$9{,}8 \cdot 10^{-2}$	$2{,}0 \cdot 10^{-5}$	
$2{,}2 \cdot 10^{-1}$	$4{,}8 \cdot 10^{-5}$	
$7{,}1 \cdot 10^{-1}$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	0,270—0,263—0,263—0,263
$9{,}8 \cdot 10^{-1}$	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$	0,265—0,263—0,263
1,2	$2{,}7 \cdot 10^{-4}$	0,264—0,264—0,264
2,9	$6{,}4 \cdot 10^{-4}$	0,269—0,264—0,264
5,9	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	0,269—0,269—0,269

In der Regel wurden 16,5 g Quecksilber mit Eisen beladen. Wenn sich nur Eisen am Quecksilber abscheidet, so würden jenen Eisenmengen in mg die Molenbrüche der vorstehenden Tabelle entsprechen. Doch sind die im Quecksilber gelösten Eisenmengen sehr

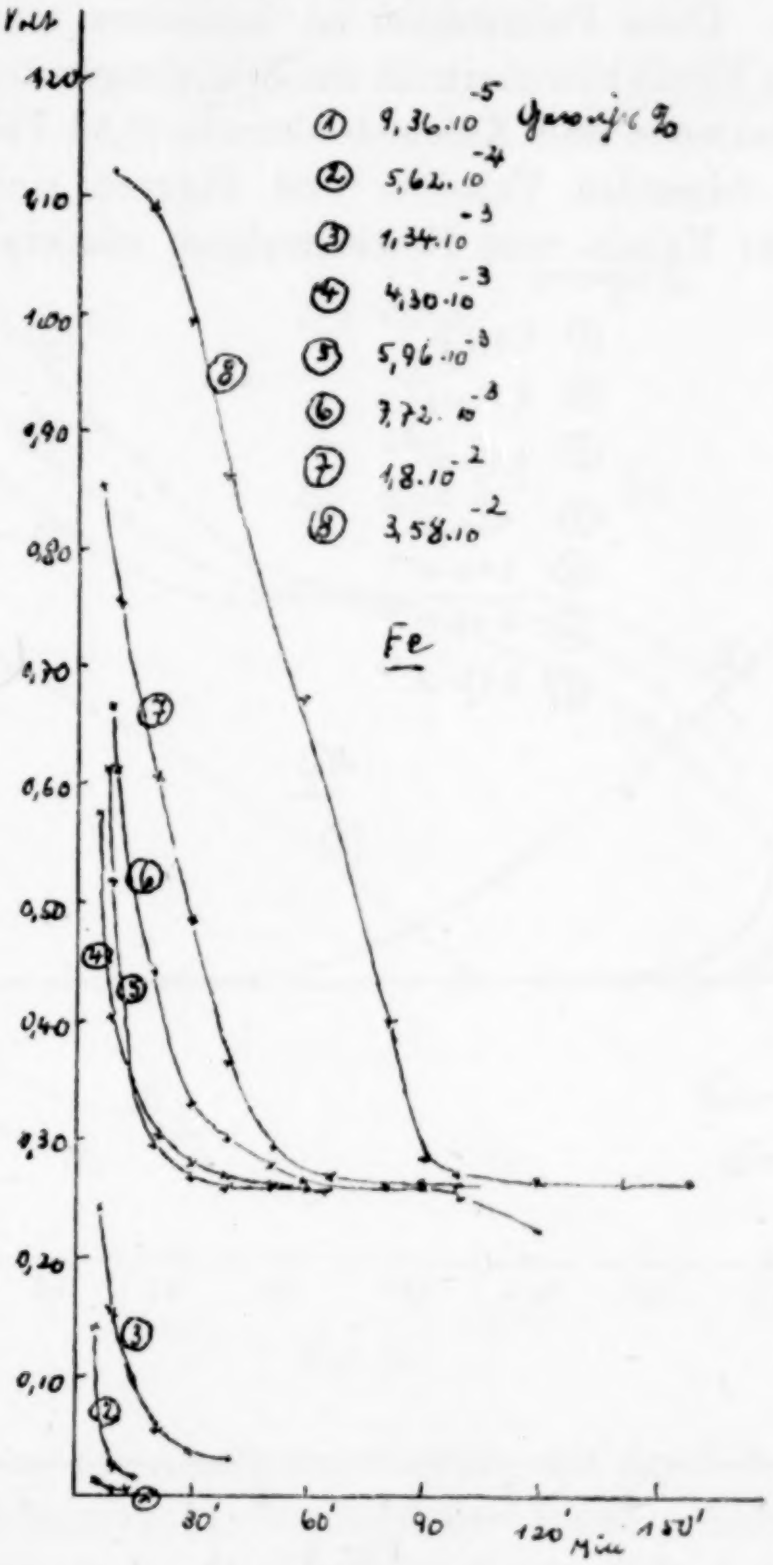


Fig. 1.

viel kleiner als die aus den geflossenen Amperesekunden berechneten, was aus den geringen Anfangspotentialen der Amalgame bei kleinen Eisenbeladungen folgt (Fig. 1).

An der Quecksilberkathode scheidet sich also sehr viel mehr Wasserstoff als Eisen ab. Dasselbe gilt für den Transport von Nickel und Kobalt aus konzentrierten Amalgamen in verdünntere durch die

Lösung ihrer Salze. Bei längerer Beladung mit etwas stärkeren Strömen wächst die Spannung des mit Eisen, Kobalt oder Nickel kathodisch beladenen Quecksilbers durch die Wasserstoffpolarisation über die Spannung des betreffenden Metalles gegen die Kalomelelektrode an. Diese Polarisation ist besonders stark bei der Abscheidung des Eisens und übertrifft den Spannungsunterschied zwischen Wasserstoffelektrode und Kalomelelektrode (0,34 Volt) erheblich.

In den folgenden Tabellen und Figuren sind die analogen Messungen für Kobalt- und Nickelamalgam wiedergegeben.

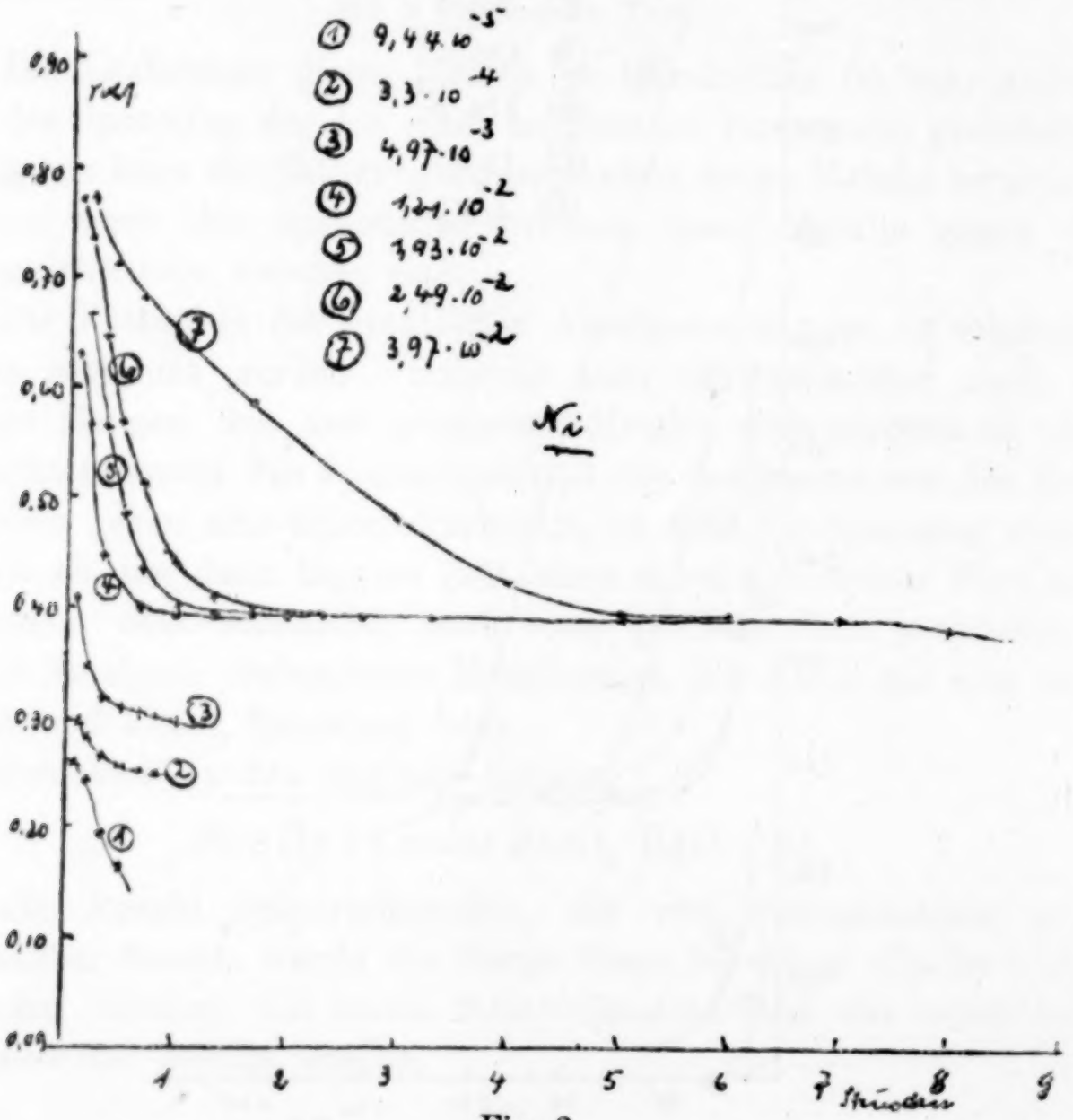


Fig. 2.

Ni.

Ni in mg	Molenbruch Ni	Unveränderliches Potential
$1{,}8 \cdot 10^{-2}$	$3{,}2 \cdot 10^{-6}$	
$6{,}3 \cdot 10^{-2}$	$1{,}1 \cdot 10^{-5}$	
$9{,}5 \cdot 10^{-1}$	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$	
2,3	$4{,}2 \cdot 10^{-4}$	0,392—0,392—0,392
3,7	$6{,}6 \cdot 10^{-4}$	0,392—0,392—0,392
4,7	$8{,}5 \cdot 10^{-4}$	0,392—0,392—0,392
7,6	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$	0,392—0,392—0,392

Co.

Co in mg	Molenbruch Co	Unveränderliches Potential
$8{,}4 \cdot 10^{-3}$	$1{,}8 \cdot 10^{-6}$	
$1{,}7 \cdot 10^{-1}$	$3{,}4 \cdot 10^{-5}$	
2,2	$4{,}8 \cdot 10^{-4}$	
27,3	$6{,}0 \cdot 10^{-3}$	0,536—0,536—0,536
33,8	$7{,}5 \cdot 10^{-3}$	0,537—0,537—0,537
37,4	$8{,}3 \cdot 10^{-3}$	0,537—0,537—0,537

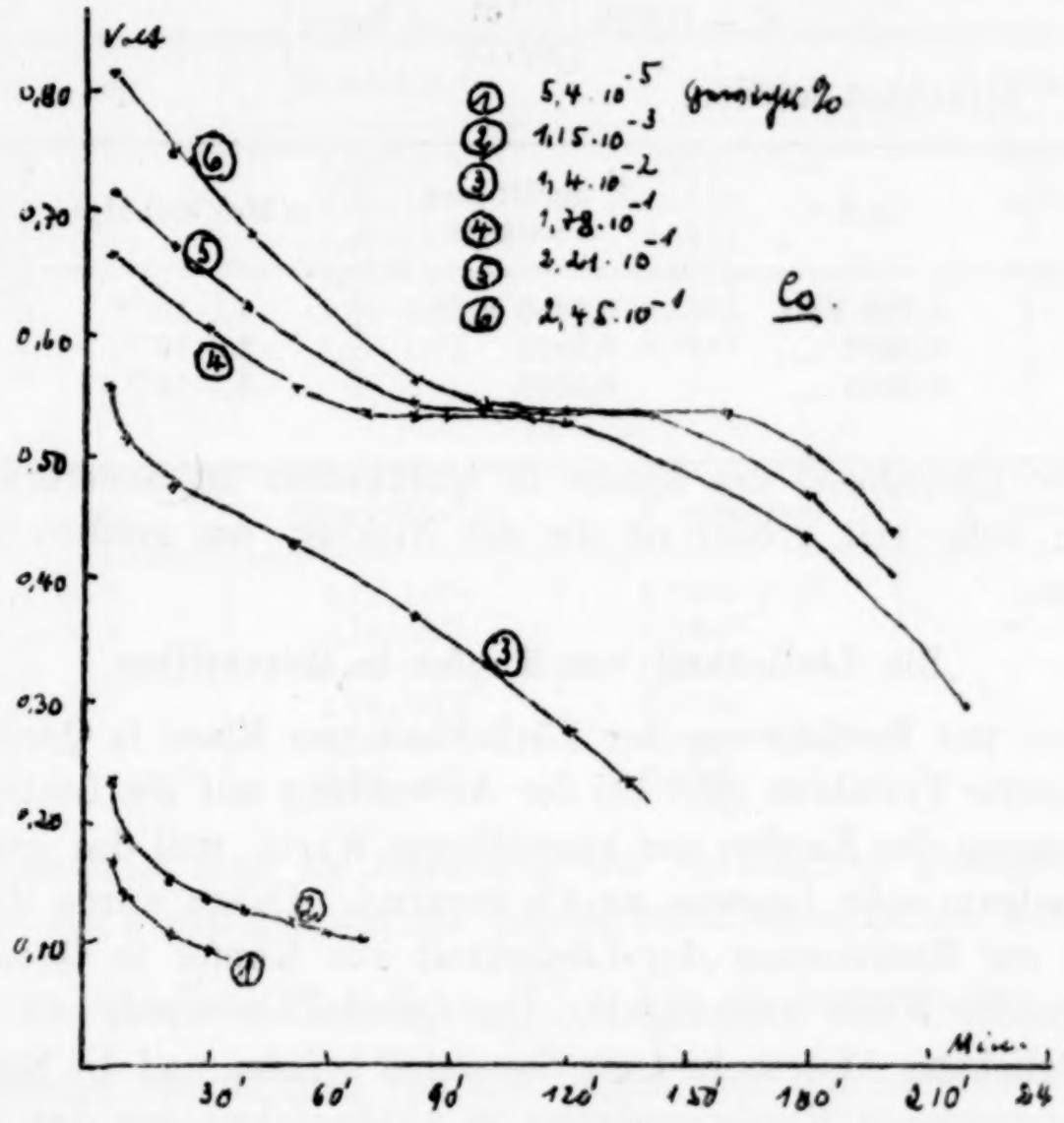


Fig. 3.

Die Abnahme des Amalgampotentials mit der Zeit verläuft bei den drei Amalgamarten in verschiedener Weise. Anfänglich sinkt das Potential wohl wegen abnehmender Wasserstoffpolarisation, dann wegen Verarmung des Amalgams an gelöstem Metall, die sowohl durch Spuren von Sauerstoff als auch durch Wasserzersetzung und Ausscheidung des gelösten Metalles aus seiner übersättigten Lösung verursacht wird.

Nach dem anfänglichen Abfall des Potential folgt eine Periode unveränderlicher Potentiale, deren Werte in den Tabellen angegeben sind, und auf diese ein Abfall. Je mehr Eisen, Nickel oder Kobalt

zum Quecksilber transportiert wurde, desto länger wird die Periode unveränderlicher Potentiale; aus diesen sind in der folgenden Tabelle die Mittelwerte zusammengestellt. Wenn die Spannungen ΔE von Eisen, Nickel und Kobalt in ihrer molaren Salzlösung gegen die Kalomelelektrode gegeben sind, so können aus den Potentialen der gesättigten Amalgame die Molenbrüche der gesättigten Amalgame nach der Formel

$$E = 0{,}029\left[\frac{\Delta E}{0{,}029} + \log x\right]$$

für 17° berechnet werden.

	ΔE	E gesättigtes Amalgam	x Mol/Mol Hg	t^0
Fe	0,798 Volt	0,2650 Volt	$4{,}1 \cdot 10^{-19}$	17
Ni	0,5282 „	0,3922 „	$2{,}0 \cdot 10^{-5}$	17
Co	0,6015 „	0,5366 „	$5{,}7 \cdot 10^{-3}$	17

Die Löslichkeit des Eisens in Quecksilber ist außerordentlich gering; sehr viel größer ist die des Nickels; am größten die des Kobalts.

Die Löslichkeit von Kupfer in Quecksilber.

Das zur Bestimmung der Löslichkeit von Eisen in Quecksilber angewandte Verfahren gibt bei der Anwendung auf die Löslichkeitsbestimmung des Kupfers nur angenäherte Werte, weil das gesättigte Cu-Amalgam sehr langsam an Cu verarmt. Daher wurde das Verfahren zur Bestimmung der Löslichkeit von Kupfer in Quecksilber in folgender Weise umgeändert. Das Quecksilber wurde mit Kupfer bei möglichster Abwesenheit von Sauerstoff beladen und die Spannung des entstandenen Kupferamalgams in Abhängigkeit von der bei der Elektrolyse eingeführten Kupfermenge bestimmt. Die Änderung der Spannung in Abhängigkeit von dem Logarithmus der Kupferkonzentration des Amalgams muß für die ungesättigten Amalgame durch eine logarithmische Gerade dargestellt werden können, für die gesättigten Amalgame durch eine Gerade bei unveränderlicher Spannung. Die Konzentration, bei der sich beide Gerade schneiden, entspricht der Sättigungskonzentration des Kupfers in Quecksilber.

Gemessen wurden die Spannungen der Kette

$$\mathrm{Cu}\ x\,\mathrm{Hg} \mid \mathrm{CuSO_4}\ \mathrm{Hg_2SO_4} \mid \mathrm{Hg}.$$

Der Elektrolyt, eine gesättigte Kupfersulfatlösung, war mehrere Wochen mit äußerst fein verteiltem Kupferpulver in Berührung

gewesen und dann noch evakuiert worden. Dadurch war der Elektrolyt weitgehend vom Sauerstoff befreit worden. Beladen wurde das Quecksilber mit wechselnder Stromstärke verschiedene Zeiten lang. Aus den Amperesekunden wurde die äquivalente Menge Kupfer in mg berechnet und aus ihr die Gewichtsprozente (Kupfer). Beladen wurden bei der ersten Messung 47,3 g und bei der zweiten Messung 45,4 g Quecksilber.

15°

Cu in mg	Gewichts-%	*E* gemessen	*E* berechnet
$2{,}7 \cdot 10^{-2}$	$1{,}32 \cdot 10^{-4}$	0,3185 Volt	0,3189
$2{,}1 \cdot 10^{-1}$	$4{,}55 \cdot 10^{-4}$	0,3343 „	0,3343
$6{,}6 \cdot 10^{-1}$	$1{,}40 \cdot 10^{-3}$	0,3484 „	—
1,9	$4{,}07 \cdot 10^{-3}$	0,3585 „	0,3616
4,9	$1{,}04 \cdot 10^{-2}$	0,3584 „	
7,0	$1{,}99 \cdot 10^{-2}$	0,3583 „	

15°

Cu in mg	Gewichts-%	*E* gemessen	*E* berechnet
$9{,}6 \cdot 10^{-2}$	$2{,}11 \cdot 10^{-4}$	0,3235 Volt	0,3247
$5{,}3 \cdot 10^{-1}$	$1{,}18 \cdot 10^{-3}$	0,3460 „	—
1,8	$4{,}09 \cdot 10^{-3}$	0,3587 „	
4,8	$1{,}06 \cdot 10^{-2}$	0,3580 „	
9,1	$2{,}00 \cdot 10^{-2}$	0,3590 „	
28,8	$6{,}35 \cdot 10^{-2}$	0,3585 „	

Berechnet man die Spannung der verdünnten Amalgame aus der des fast gesättigten (in der Tabelle durch einen Strich bezeichnet) nach der Gleichung $E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_0}{c}$, so unterscheiden sich die berechneten Spannungen von den gefundenen nur innerhalb einiger 0,1 Millivolt. Der Schnittpunkt der logarithmischen Geraden mit der Horizontalen liegt bei der ersten Messung bei $3{,}16 \cdot 10^{-3}$ % Cu, bei der zweiten Messung bei $3{,}31 \cdot 10^{-3}$ % Cu. Dieser Unterschied liegt innerhalb der Fehlergrenze hinsichtlich der Spannungsmessung.

Th. W. Richards[1]) und R. N. Garrod-Thomas bestimmten die Löslichkeit des Kupfers in Quecksilber, indem sie ein teigartiges Kupferamalgam mehrere Male durch Leder preßten und aus dem Filtrat das Quecksilber abdestillierten, die letzten Reste des Quecksilbers durch Glühen entfernten und das zurückgebliebene Kupferoxyd teils colorimetrisch bestimmten, teils durch direkte Wägung. Sie fanden folgende Löslichkeiten:

[1]) *Z. phys. Chem.* 72 (1910), 179.

Analysenmethode	Löslichkeit in %
Colorimetrisch	0,0024
Direkte Wägung	0,0023
Colorimetrisch	0,0020
Direkte Wägung	0,0027

Im Mittel beträgt der Wert der Löslichkeit $2{,}4 \cdot 10^{-3}$ %. Dieser Wert ist erheblich kleiner als die hier gefundenen; wahrscheinlich deshalb, weil das Kupfer während der Filtrationen oxydiert wurde und die betreffenden Oxyde vom Filter zurückgehalten wurden.

W. J. Humphreys[1]) hat die Löslichkeit des Kupfers in einer Weise bestimmt, bei der Oxydation ausgeschlossen war. Er fand bei $t = 27^0$ $3{,}1 \cdot 10^{-3}$ % Kupfer, ein Wert, der mit den hier gefundenen gut übereinstimmt.

Bei der Beladung von Quecksilber mit Eisen, Kobalt und Nickel ging nur ein Bruchteil des Metalles in das Quecksilber hinein. Beim Kupfer scheint das kathodisch an das Quecksilber gebrachte Kupfer sich quantitativ im Quecksilber zu lösen.

[1]) *Journ. Chem. Soc.* **69** I (1896), 251—52.

Göttingen, *Physikalisch-chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Januar 1927.

Über die Löslichkeit von Metallen im Quecksilber und die Potentiale sehr verdünnter Amalgame.

Von G. Tammann und J. Hinnüber.

Mit 9 Figuren im Text.

Bestimmt wurden die Löslichkeiten von Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran, Mangan, Vanadin, Arsen und Antimon in Quecksilber.

Zur Feststellung der Löslichkeit im Quecksilber auf elektrochemischem Wege gibt es drei Methoden:

1. Man bestimmt den Verlauf einer Spannungskonzentrationskurve und findet den Wert der Löslichkeit angegeben durch den Schnittpunkt der logarithmischen Geraden der ungesättigten Amalgame mit der Geraden der gesättigten Amalgame gleichbleibender Spannung.[1])

2. Ein verdünntes Amalgam läßt man verarmen, bis auf den Wert der Sättigungskonzentration, der durch eine von der Zeit unabhängige Spannung charakterisiert ist, und berechnet aus dem zugehörigen Potential und dem Metallpotential gegen Quecksilber die Löslichkeit nach dem Konzentrationsgesetz.

Das erste Verfahren war bei den Versuchen nicht anwendbar, da die Abscheidung der genannten Metalle durch Elektrolyse verbunden ist mit einer Wasserstoffabscheidung. Die unedlen Elemente wie Mangan und Uran zersetzen außerdem das Wasser. Dadurch wird eine Polarisation durch Wasserstoff bedingt, die mit den Versuchsbedingungen sich ändert.

Die Verarmung bis zur Sättigungskonzentration hat zur Voraussetzung, daß der Elektrolyt sich nicht verändert. Die Metalle der Chromgruppe und Vanadin aber zeichnen sich dadurch aus, daß sie an der Quecksilberkathode zu unbeständigen Wertigkeitsstufen reduziert werden, wodurch das Potential der ursprünglichen Lösung gegen Quecksilber verändert wird. Auch hier kann durch kathodische Beladung eine Zeit lang ein fast konstantes Potential auftreten, doch entspricht dieses nicht einem gesättigten Amalgam, sondern einem

[1]) Van Heteren, *Z. anorg. Chem.* **42** (1904), 133.

Potential des Quecksilbers gegen die Reduktionsprodukte des Elektrolyten.

3. Zur Ermittlung der Löslichkeit mußte daher in der Weise verfahren werden, daß das mit dem betreffenden Metall beladene Quecksilber aus der Lösung mit den Reduktionsprodukten in eine Chlorkalilösung übergeführt wurde, unter der dann die Verarmungskurve bestimmt werden konnte.

Nachdem die Zeit gefunden war, zu der das Amalgam bei einer bekannten Beladung seine Sättigungskonzentration erreichte, wurde die Beladung unter denselben Bedingungen wiederholt, und das Amalgam zu der Zeit, nach welcher es bis zur gesättigten Lösung verarmt war, in die Lösung eines edleren Metalls übergeführt. Wenn das edlere Metall im Elektrolyten und das unedlere im Quecksilber ihre Lösungsmittel vertauscht hatten — was sich immer in kurzer Zeit vollzieht —, so konnte die Spannung des Amalgams, welches nunmehr die äquivalente Menge des edleren Metalls enthielt, gemessen werden. Aus der Spannungskonzentrationskurve der Amalgame mit dem edleren Metall (vgl. Fig. 9, S. 268) kann die äquivalente Konzentration des im Quecksilber ursprünglich vorhandenen, unedleren Metalls berechnet werden.

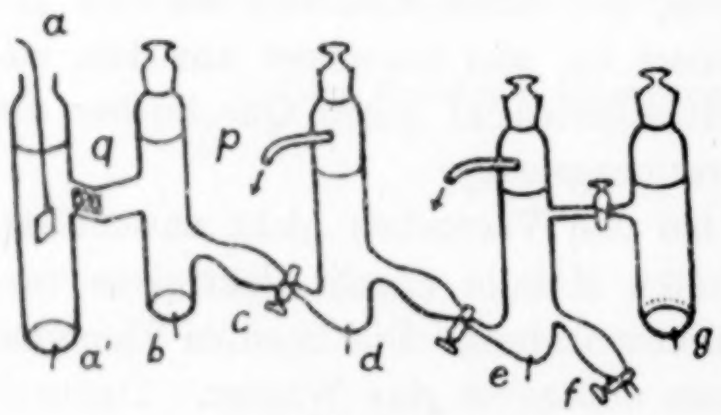


Fig. 1.

Eine Apparatur, die ein schnelles Überführen des Quecksilbers aus einer Lösung in die andere gestattet, zeigt Fig. 1.

In dem Elektrolysiergefäß diente entweder das Platinblech *a* oder, wenn die Darstellung eines konzentrierten Amalgams möglich ist, dieses *a'* als Anode. Das zu beladende Quecksilber befand sich bei *b*. Anoden- und Kathodenraum wurden durch eine Schicht von Filtrierpapier *q* getrennt. Das Quecksilber floß bei leichtem Neigen des Gefäßes in die Ausbauchung *c* und konnte von hier durch Öffnen eines Glashahns in das Rohr mit der Kaliumchloridlösung *d* gelangen. Doch wurde die Spannungsänderung des Amalgams unter Benutzung eines Hebers gegen die Kalomelelektrode gemessen. Durch Wiederholen der Operation des Überführens gelangte das Amalgam in das Rohr *e* mit der Lösung des edleren Metalls und wurde hier gegen die Kalomelelektrode, oder bei Anwendung von

Kupfersulfatlösung gegen die Quecksilbersulfatelektrode g gemessen. Die Lösungen in d und e wurden evakuiert, indem man die Wasserstrahlpumpe an p anschloß. Bei der Potentialmessung in d wurde durch p Wasserstoff eingeleitet. g und c waren durch einen Glashahn getrennt, da sonst beim Evakuieren das feste Quecksilbersulfat hochwirbeln würde. Schließlich diente das Rohr f mit dem Glashahn dazu, um ein gemessenes Amalgam ohne Umstülpen des Apparates entfernen zu können. In alle Röhren waren Platinzuführungen eingeschmolzen.

Um Polarisation zu vermeiden, wurden die Spannungen der Amalgame mit dem Elektrometer gemessen (1 Skalenteil = 0,002 Volt.)

1. Manganamalgam.

NEUMANN[1]) fand die Spannung der Kette:

$$\mathrm{Mn}\ x\,\mathrm{Hg}/1\,\mathrm{n}\cdot\mathrm{MnCl_2},\ 1\,\mathrm{n}\cdot\mathrm{KCl},\ \mathrm{HgCl}/\mathrm{Hg}$$

mit einem übersättigten Manganamalgam etwas um 1,38 Volt schwanken. In einer gesättigten $MnCl_2$-Lösung zeigte das übersättigte Amalgam in der Schaltung:

$$\mathrm{Mn}\ x\,\mathrm{Hg}/\mathrm{MnCl_2}\ \text{ges.},\ \mathrm{HgCl}/\mathrm{Hg}$$

Spannungen zwischen 1,26 und 1,36 Volt, wohl wegen verschiedener Wasserstoffbeladung.

In einer gesättigten Manganchlorürlösung entwickelt das Mn-Amalgam viel weniger Wasserstoff als in einer normalen Lösung, und dementsprechend sinkt die Spannung des Amalgams unter der gesättigten Lösung viel langsamer als unter der Normallösung. Bei der Wasserzersetzung bildet sich auf dem Mn-Amalgam eine Schicht von Manganohydroxyd, welche den Widerstand der Zelle erhöht. Zur Beladung des Quecksilbers mit Mangan wurde stark übersättigtes, teigiges Mn-Amalgam benutzt. Da hierbei der Widerstand durch die Bildung des Manganohydroxyds langsam anwuchs, so wurde diese Änderung durch einen Vorschaltwiderstand kompensiert.

Nach der Beladung von Quecksilber mit Mangan unter der ges. $MnCl_2$-Lösung ändert sich bei folgenden Beladungsbedingungen (Tab. 1) die Spannung des Amalgams in der aus Fig. 2 ersichtlichen Weise.

---

[1]) *Z. phys. Chem.* **14** (1894), 217.

Tabelle 1.

Nr.	Amp.	Sek.	Amp. / Sek.	Gew.-Proz. Mn
1	$15{,}5 \cdot 10^{-3}$	90	1,4	$2{,}8 \cdot 10^{-3}$
2	$7{,}0 \cdot 10^{-3}$	60	$4{,}2 \cdot 10^{-1}$	$8{,}8 \cdot 10^{-4}$
3	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	70	$7{,}8 \cdot 10^{-2}$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$
4	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	10	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$	$2{,}4 \cdot 10^{-5}$

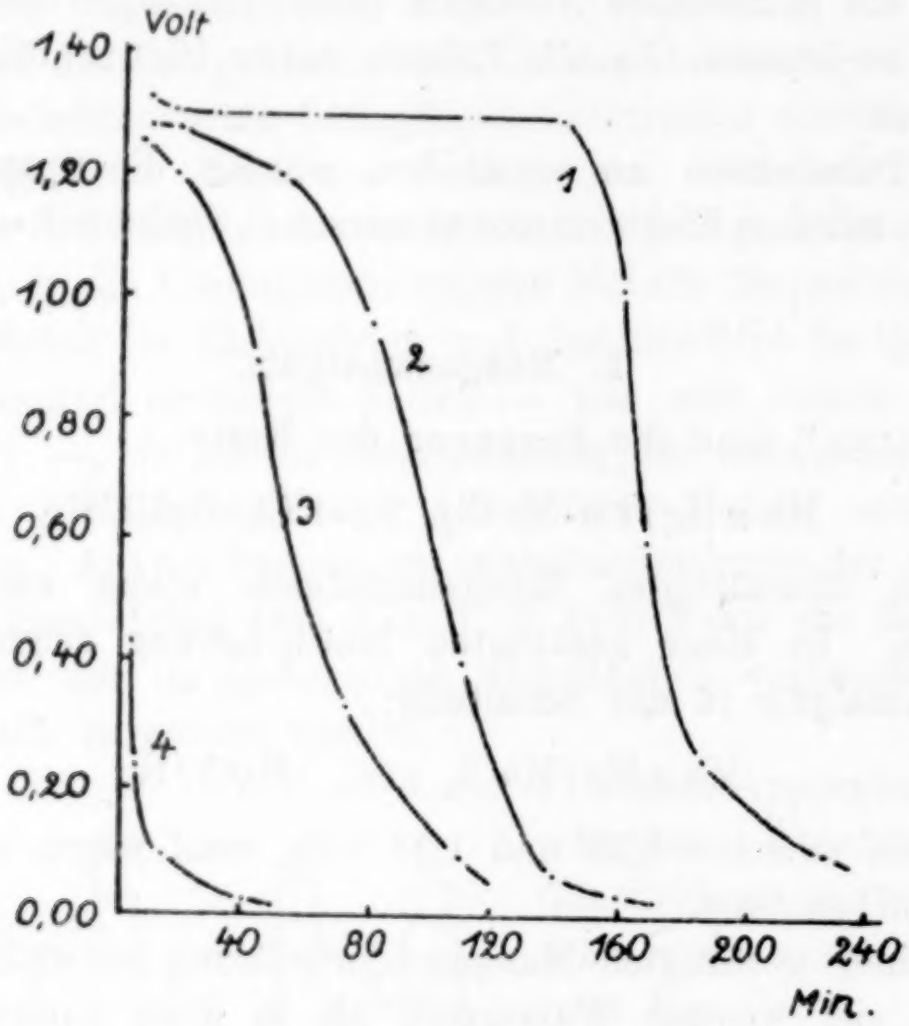


Fig. 2.

Nach einer Beladung mit $1{,}1 \cdot 10^{-2}$ Amp. / Sek. ist das Quecksilber noch lange nicht mit Mangan gesättigt. Das Potential des Amalgams sinkt mit der Zeit außerordentlich schnell ab. Bei stärkerer Beladung sinkt das Potential besonders am Anfang langsamer ab, und wenn die Beladung hinreicht, um ein gesättigtes Amalgam zu bilden, so bleibt die Spannung längere Zeit unveränderlich (vgl. Kurve 1 Fig. 2), um schließlich schnell abzufallen.

Auch während der Elektrolyse verarmt das Amalgam an Mangan. Infolgedessen wird bei einer Beladung mit $4{,}2 \cdot 10^{-1}$ Amp. / Sek., die schon hinreichen würde, ein übersättigtes Mn-Amalgam zu erzeugen, die Spannung desselben noch nicht erreicht (vgl. Kurve 2 Fig. 2). Die Zeit, während der sich die konstante Spannung des übersättigten Amalgams erhält, ist nicht proportional der Zahl der

Amp. / Sek., mit der das Quecksilber beladen wurde, weil während der Beladung Wasserzersetzung und Oxydation durch gelösten Sauerstoff eintritt. Belädt man mit 18 M.A.[1]) während 30 oder 45 Sekunden, so erfolgt der Abfall der Spannung des übersättigten Amalgams nach 28 oder 65 Minuten.

Die Konzentrationsbestimmung des gesättigten Amalgams.

Durch einen Vorversuch wurde für eine bestimmte Beladungszeit die Verarmungskurve des Amalgams im Gefäß *b* Fig. 1 bestimmt. Aus ihr ergab sich, daß zur Zeit des Punktes *a* Fig. 3 die Sättigungskonzentration erreicht ist.

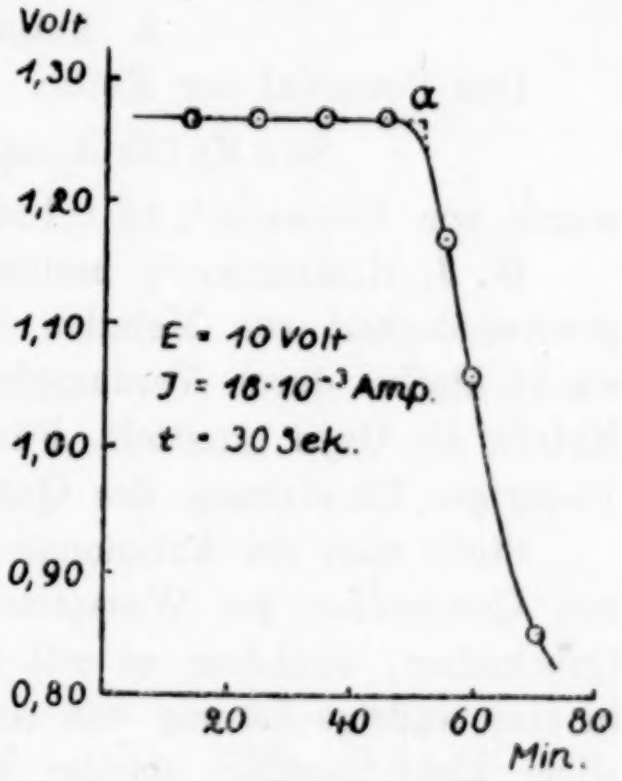


Fig. 3.

Nun wurde genau unter denselben Bedingungen das Quecksilber nochmals mit Mangan beladen, und, nachdem die Zeit des Punktes *a* abgewartet worden war (49 Min.), das Amalgam in die Kupfersulfatlösung des Gefäßes *d* Fig. 1 gebracht. Bei der ersten Messung nach 3 Min. war die Spannung des Amalgams von 1,26 Volt gegen die Kalomelelektrode auf 0,328 Volt gegen die Hg_2SO_4-Elektrode gesunken und änderte sich im Verlauf der Zeit nicht mehr. Das Mangan im Quecksilber war also durch Kupfer ersetzt worden.

Bei dem Umsatz zwischen Mn-Amalgam und einer 1 mol. Cadmiumsulfatlösung stellte sich die unveränderliche Spannung des Cadmiumamalgams nach 15 Min. ein, indem die Spannung von 5—15 Min. um 7 M.V. absank.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate solcher Messungen zusammengestellt. In der Spalte 1 ist angegeben die Mangankonzentration, die aus den Amp. / Sek. der Beladung berechnet wurde.

Die Löslichkeit von Mangan im Quecksilber bei 18° beträgt demnach $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ % Mn.

---

[1]) M.A. = Milliampere.

Tabelle 2.

$t = 18°$.

a) Umsatz mit Cu: Cu x Hg/$CuSO_4$ ges. Hg_2SO_4/Hg.

1 Proz.	E. des Cu-Amalgams in Volt	Konz. des Cu-Amalgams in Proz.	Sättigungskonz. des Mn-Amalgams in Proz.
$1{,}51 \cdot 10^{-3}$	0,328	$2{,}89 \cdot 10^{-4}$	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$
$1{,}51 \cdot 10^{-3}$	0,328	$2{,}89 \cdot 10^{-4}$	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$
b) Umsatz mit Cd: Cd x Hg/$CdSO_4$ 1 Mol, HgCl/Hg.			
$1{,}51 \cdot 10^{-3}$	0,821	$4{,}8 \cdot 10^{-4}$	$2{,}3 \cdot 10^{-4}$
$1{,}51 \cdot 10^{-3}$	0,823	$5{,}6 \cdot 10^{-4}$	$2{,}7 \cdot 10^{-4}$
			Mittel: $2{,}5 \cdot 10^{-4}$

2. Antimonamalgam.

Das Potential der Kette:

$$Sb\ x\ Hg/SbCl_3\ aq.,\ 1\ n \cdot KCl,\ HgCl/Hg$$

wurde von NEUMANN[1]) zu 0,184 Volt gefunden.

W. J. HUMPHREYS[2]) bestimmte die Löslichkeit und Diffusionsgeschwindigkeit von Metallen im Quecksilber. Die Konzentration wurde hierbei durch Verdampfen des Quecksilbers und Wägen des Metalls als Oxyd ermittelt. Für Antimon gibt er an, daß sich nach 15-tägiger Einwirkung des Quecksilbers nur Spuren gelöst hatten.

Stellt man ein Antimonamalgam durch Erhitzen des Antimons mit Quecksilber im Wasserstoffstrom her, und bringt dann das Quecksilber, nachdem es mit der Luft in Berührung gewesen ist, in eine wäßrige Lösung von Antimontrichlorid, so ist das Quecksilber nicht merklich unedler geworden, weil das Amalgam durch Oxydation an der Luft sehr schnell das gelöste Antimon abgibt.[3])

Die folgenden Messungen beziehen sich ebenfalls auf die Kette:

$$Sb\ x\ Hg/SbCl_3\ aq.,\ 1\ n \cdot KCl,\ HgCl/Hg.$$

Der Elektrolyt wurde durch Lösen von $^1/_3\ SbCl_3$ in einem Liter Wasser und Abgießen der Lösung von den Hydrolysenprodukten hergestellt. Bei der Beladung von Quecksilber diente als Anode eine Stange metallischen Antimons.

Da das Antimon edler als Wasserstoff ist, lag die Möglichkeit vor, die Konzentration des gesättigten Sb-Amalgams nach der 1. Methode S. 249 zu bestimmen. Es stellte sich aber 1. heraus, daß die Spannungen der ungesättigten Antimonamalgame nicht auf die

[1]) *Z. phys. Chem.* **14** (1894), 219.
[2]) *Journ. of Chem. Soc.* **69** (1896), 1686.
[3]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **124** (1922), 117.

für sie berechnete logarithmische Gerade fallen, weil diese Amalgame sehr verdünnt sind und infolgedessen in einer sauerstoffhaltigen Lösung sehr schnell verarmen und 2., daß die übersättigten Amalgame gleich nach ihrer Herstellung Spannungen bis 0,192 Volt zeigen, die um 0,008 Volt unedler sind, als die Spannung des Antimons, was wohl auf eine Wasserstoffbeladung zurückzuführen ist.

Aus diesen Gründen wurde die Konzentrationsbestimmung des gesättigten Sb-Amalgams nach der dritten Methode, wie bei dem Mn-Amalgam, durch Einführung des gesättigten Amalgams in eine Kupfersulfatlösung ausgeführt. Die Änderungen des Potentials von Sb-Amalgam mit der Zeit sind in Fig. 4 dargestellt.

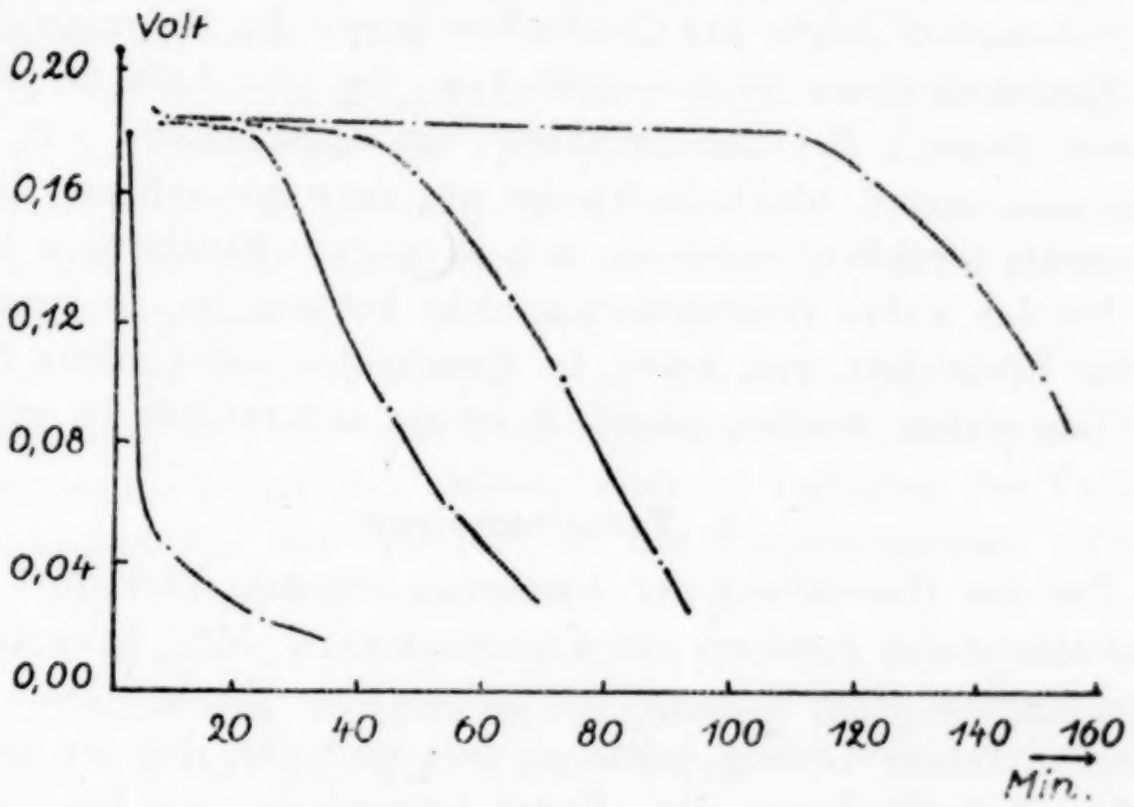


Fig. 4.

Die Kurven beziehen sich auf verschiedene Beladungsbedingungen, die in Tab. 3 angegeben sind.

Tabelle 3.

Nr.	Amp.	Sek.	Gew. Proz. Sb
1	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	20	$8{,}4 \cdot 10^{-5}$
2	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	40	$1{,}1 \cdot 10^{-4}$
3	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	65	$2{,}7 \cdot 10^{-4}$
4	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	120	$5{,}0 \cdot 10^{-4}$

Nachdem das Quecksilber mit $2{,}7 \cdot 10^{-4}$ % Sb beladen war, wurden 30 Min. abgewartet, bis das Amalgam in die Kupfersulfatlösung gebracht wurde. Hierauf sank das Potential von 0,182 Volt

gegen die Kalomelelektrode nach 4 Min. auf 0,285 Volt gegen die Hg_2SO_4-Elektrode und blieb dann 40 Min. unveränderlich.

Daraus berechnet sich für Antimon eine Löslichkeit von $2{,}9 \cdot 10^{-5}\,\%$ bei $t = 18^0$.

3. Arsenamalgam.

Metallisches Arsen gibt nach NEUMANN[1]) in der Anordnung

$$As/AsCl_3 \text{ aq.},\ 1\,n \cdot KCl,\ HgCl/Hg$$

eine Spannung von 0,010 Volt. NEUMANN sowie HUMPHREYS[2]) konnten eine Löslichkeit von Arsen im Quecksilber nicht feststellen.

Die Lösung von $AsCl_3$ wurde wie die des $SbCl_3$ dargestellt und das Quecksilber unter dieser Lösung kathodisch polarisiert. Nach der Polarisation zeigte das Quecksilber gegen die Kalomelelektrode nur Spannungen von 0,001—0,002 Volt, die innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Bei der Beladung des Quecksilbers mit Arsen bilden sich zuerst bläuliche Flecke auf dem Quecksilber, die sich gegenseitig abstoßen, wobei sie sich zu grauen Partikelchen häufen.

Da das wahre Arsenpotential nicht bekannt ist, so kann auch für die Löslichkeit von Arsen im Quecksilber seine obere Grenze nicht angegeben werden, jedenfalls ist sie außerordentlich gering.

4. Vanadinamalgam.

Der zur Herstellung der Amalgame benutzte Elektrolyt wurde dargestellt durch Auflösen von Vanadinsäure in 50 % Schwefelsäure unter Zugabe einer Lösung von schwefliger Säure. Die so erhaltene tiefblaue Lösung wurde so weit verdünnt, daß sie für dreiwertiges Vanadin 1 mol. war. Unter Anwendung eines Diaphragmas wurde die Lösung zwischen Platinelektroden mit einer Stromdichte von 0,2 Amp./cm² reduziert. Dabei wurde die Lösung hellgrün.

Gemessen wurden die Spannungen der Kette:

$$V\ x\ Hg/\text{Vanadinsulfat},\ Hg_2SO_4/Hg.$$

Das Potential einer frisch reduzierten Lösung von $V_2(SO_4)_3$ wurde zu 0,43 Volt gemessen. THOMAS und RUTTER[3]) geben das Reduktionspotential von $V_2(SO_4)_3$ gegen die Hg_2SO_4-Elektrode zu 0,46 Volt an.

Bei Versuchen mit einer Lösung, die durch Luftwirkung weitgehend oxydiert war, wurden nach hinreichend langer kathodischer

---

[1]) *Z. phys. Chem.* **14** (1894), 220.

[2]) *Journ. of Chem. Soc.* **69** (1896), 1685.

[3]) *Z. anorg. Chem.* **52** (1907), 374.

Polarisation Anfangsspannungen von 0,90—0,95 Volt gemessen. Das Potential sank langsam auf den Wert 0,40 Volt ab, um sich hier lange Zeit konstant zu halten. Wie später durch Messungen unter KCl-Lösung gefunden wurde, handelt es sich um Reduktionspotentiale der Lösung. Das Potential von 0,90—0,95 Volt dürfte dem VSO_4 zukommen, während die Spannung von 0,40 Volt dem $V_2(SO_4)_3$ zukommt.

Durch das Reduktionspotential von $V_2(SO_4)_3$ kann die Spannung des übersättigten Vanadinamalgams überdeckt werden. Daher wurde durch die betreffende Lösung ein Sauerstoffstrom geleitet. Hierbei wurde ein kontinuierliches Absinken des Potentials bis 0,05 Volt beobachtet, was auf eine sehr geringe Löslichkeit des Vanadins im Quecksilber hinweist.

Um von den Reduktionspotentialen der Lösung unabhängig zu sein, wurde Quecksilber in $V_2(SO_4)_5$-Lösung mit Vanadin beladen und sofort in 1-n. KCl-Lösung übergeführt. Die Spannungen gegen die Kalomelelektrode überstiegen nicht 0,012 Volt, dabei schwankten die Werte zwischen 0,004 und 0,012 Volt.

Durch die Untersuchungen über Einwirkungsgrenzen bei Fe-V-Mischkristallen[1]) und durch die Arbeiten von Marino[2]) und auch von Chilesotti[3]) über das elektrochemische Verhalten des Vanadins ist sichergestellt, daß Vanadin in der Spannungsreihe zwischen Kupfer und Wasserstoff steht.

Diese Spanne ist jedoch zu groß, als daß man eine obere Grenze der Löslichkeit von Vanadin im Quecksilber angeben könnte, sie wird aber bei sehr geringen Werten liegen.

5. Chromamalgam.

Belädt man Quecksilber unter 1 mol. $CrCl_3$-Lösung kathodisch, so nimmt das Quecksilber nach einer Beladung mit 100 M.A. während 30—120 Sek. eine Spannung von 0,50 Volt gegen die Kalomelelektrode an. Dieses Potential ändert sich im Laufe eines Tages nicht. Führt man die Beladung aus mit Strömen von 2 bis 3 M.A. während 60—90 Sek., so zeigt das Quecksilber nach seiner Beladung ebenfalls eine Spannung von 0,54 Volt, doch sinkt diese bald ab. Bei einer Beladung mit 3 M.A. über 90 Sek. findet man

---

[1]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **107** (1919), 164 (Tammann).

[2]) *Z. anorg. Chem.* **39** (1904), 152.

[3]) S. Abegg, *Handbuch anorg. Chem.* III[1] (1907), 689.

nach Stromöffnung oft ein Potential von etwa 1,3 Volt gegen die Kalomelelektrode.

Die Spannung von 1,3 Volt ist die Spannung der Flüssigkeitskette:

$Hg/CrCl_2/CrCl_3$ gegen die Kalomelelektrode.

Bei Anwendung einer Stromstärke von 100 M.A. entwickelt sich bei der Elektrolyse von $CrCl_3$-Lösung heftig Wasserstoff, wodurch die Lösung umgerührt wird. Daher kann es zur Bildung der bezeichneten Flüssigkeitskette nicht kommen. Hier beobachtet man eine Spannung von 0,5 Volt, die einem Gleichgewichtspotential $CrCl_2 : CrCl_3$ an der Quecksilberelektrode entspricht. Bei kleiner Stromstärke dagegen bildet sich auf dem Quecksilber eine dünne Schicht von reinem $CrCl_2$, die gegen die überstehende Lösung das Potential von 1,3 Volt gibt.

Für die Bildung einer solchen Flüssigkeitskette sprechen auch folgende Beobachtungen.

1. Erwärmt man das Quecksilber, auf dem sich die vermutete Flüssigkeitskette mit der Spannung von 1,3 Volt befindet, auf 80° und kühlt dann ab, so findet man Spannungen von 0,5—0,6 Volt. Durch Diffusion und Konvektion ist die Flüssigkeitskette verschwunden.

2. Es bleibt das Potential von 1,3 Volt nicht immer über längere Zeit hin konstant, sondern sinkt von selbst auf 0,5 Volt ab, weil die Schicht von $CrCl_2$ über dem Quecksilber wegdiffundiert.

3. Durch kräftiges Schütteln oder durch Umrühren wird ebenfalls das hohe Potential zum Verschwinden gebracht.

Setzt man in der Formel

$$E_c = -A + 0{,}058 \cdot \log \frac{Cr^{III}}{Cr^{II}},$$

wo A das Gleichgewichtspotential gemessen gegen die Kalomelelektrode bedeutet, die Werte $A = -0{,}54$ Volt und $E_c = 1{,}3$ Volt ein, so berechnet sich für die Flüssigkeitskette $CrCl_2/CrCl_3$ ein Konzentrationsverhältnis von $Cr^{II} : Cr^{III} = 1 \cdot 10^{13} : 1$.

Forbes und Richter[1]) fanden bei äquivalenten Mischungen von Chromo- und Chromichlorid in 0,1-n. HCl in 0,03—009 atomarer Lösung auf Quecksilber ein Potential von 0,68 Volt gegen die

[1]) *Journ. Am. Chem. Soc.* **39** (1917), 1147.

Kalomelelektrode. GRUBE und SCHLECHT[1]) beobachteten in noch verdünnterer, schwach saurer Lösung, die 0,02 atomar war, an Zinnelektroden ebenfalls im Potential von 0,68 Volt, dagegen in 0,4 atomarer Lösung sogar 0,74 Volt gegen die Kalomelelektrode. Diese Werte schwanken stark, weil die Konzentration der Cr^{II}-Ionen infolge Wasserzersetzung sich ständig ändert.

Bringt man das unter ein 1 mol. $CrCl_3$-Lösung kathodisch beladene Quecksilber in 1-n. KCl-Lösung, so beobachtet man gegen die Kalomelelektrode in der Regel Anfangsspannungen von 0,24 bis 0,40 Volt, die sehr schnell abfallen, wobei die Anfangspotentiale und die Abfallsgeschwindigkeiten nicht der Beladung proportional sind. Nur einmal wurde eine Kurve beobachtet, bei der während 50 Min. die Spannung von 0,45 Volt unverändert blieb (vgl. Fig. 5 und Tab. 4).

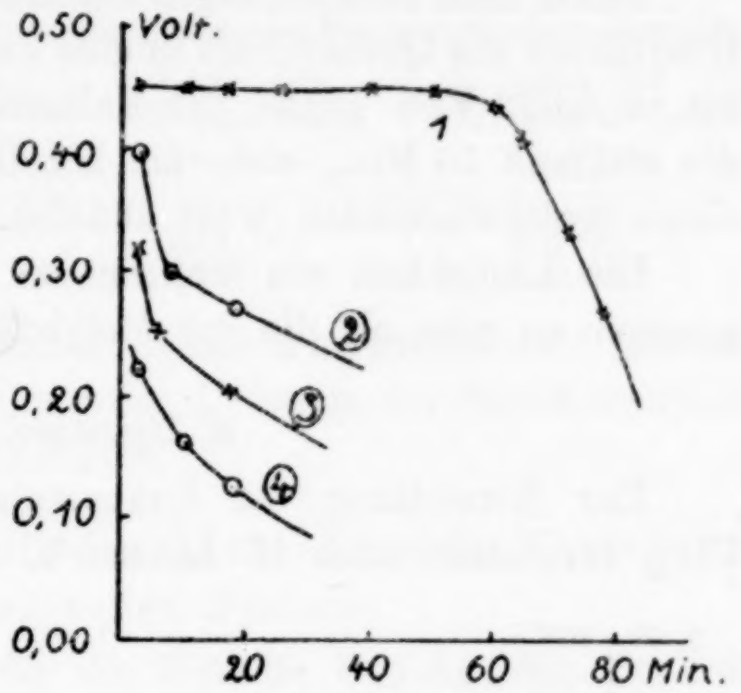


Fig. 5.

Tabelle 4.

Nr.	Amp.	Zeit
1	$50 \cdot 10^{-3}$	10 Min.
2	$15 \cdot 10^{-3}$	15 „
3	$50 \cdot 10^{-3}$	15 „
4	$50 \cdot 10^{-3}$	15 „

Wenn das Chrompotential gegen die Kalomelelektrode 0,80 Volt beträgt, so berechnet sich der Molenbruch des gesättigten Chromamalgams nach der Formel

$$\frac{0{,}80 - 0{,}45 \text{ Volt}}{0{,}029} = -\log \cdot x$$

zu $1{,}2 \cdot 10^{-12}$ Chrom $= 3{,}1 \cdot 10^{-11}$. Gew.-% Chrom.

6. Molybdänamalgam.

Zur Herstellung von Molybdänamalgam wurde eine 1 Mol-Lösung von $MoO_3 \cdot H_2O$ in Salzsäure zwischen Platinelektroden kathodisch reduziert. Die kirschrote Lösung über Quecksilber zeigte gegen die Kalomelelektrode ein Potential von 0,35 Volt. Brachte man das unter ihr mit 75 M.A. während 10—40 Min. beladene

[1]) *Z. E. Chem.* 32 (1926), 186.

Quecksilber in 1-n. KCl-Lösung, so konnten Anfangsspannungen von 0,08—0,10 Volt beobachtet werden, die im Verlaufe von 30 Min. auf 0,02—0,03 Volt absanken, ohne einen konstanten Wert anzunehmen. Daher konnte eine Bestimmung der Molybdänkonzentration durch Umsatz mit einem edleren Metall nicht ausgeführt werden.

7. Wolframamalgam.

Als Elektrolyt zur Erzeugung von Wolframamalgam diente eine rotgefärbte Lösung von WO_3 in alkoholischer Salzsäure. In dieser lösen sich nach B. Grisson[1]) in 100 g 6,1 g WO_3.

Selbst nach stundenlanger Elektrolyse mit 10 M.A. konnten nach Überführen des Quecksilbers in eine 1-n. KCl-Lösung nur Spannungen bis zu 0,012 Volt gegen die Kalomelelektrode beobachtet werden, die während 10 Min., ohne ein konstantes Potential zu zeigen, auf einen verschwindenden Wert abfielen.

Die Löslichkeit von Wolfram im Quecksilber scheint also noch geringer zu sein, als die des Molybdäns.

8. Uranamalgam.

Zur Herstellung von Uranamalgam wurde eine Lösung von UCl_4, hergestellt nach H. Loebel[2]), in absolutem Alkohol benutzt. Belädt man das Quecksilber mit 11 M.A. während 50 Min. mit Uran und bringt das beladene Quecksilber unter 1-n. KCl-Lösung, so ändert sich seine Spannung gegen die Kalomelelektrode in der in Fig. 6 angegebenen Weise.

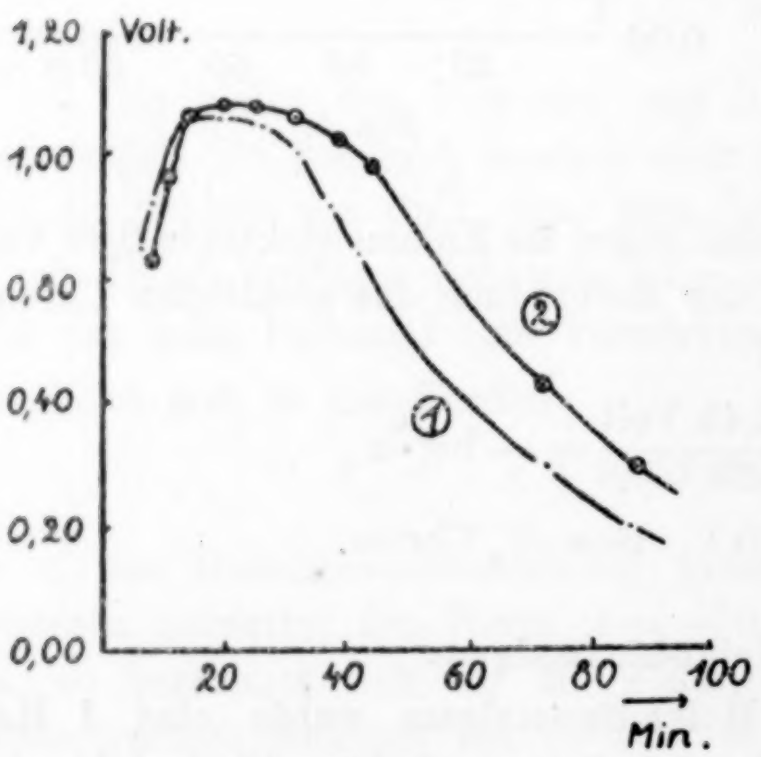


Fig. 6.

Das übersättigte Amalgam verarmt an seiner Oberfläche bei der Überführung schnell. Wenn das Amalgam in Ruhe gekommen ist, so wächst die Spannung zuerst an, und erreicht ein Maximum oder wird dann kurze Zeit konstant (vgl. Kurve 2 Fig. 6), um erst langsam,

[1]) Dissertation Berlin (1910).
[2]) Dissertation Berlin (1907).

dann schneller abzufallen. Brachte man das Uranamalgam, welches in der angegebenen Weise mit Uran beladen war, in eine gesättigte Cadmiumsulfatlösung, so stellte sich nach dem Austausch des Urans mit dem Cadmium eine bestimmte Spannung ein, die während mindestens $1^1/_2$ Stunden unveränderlich war.

Die folgende Tabelle enthält eine Konzentrationsbestimmung, die sofort nach Stromöffnung ausgeführt wurde und eine andere, die nach 20 Min., also nach Erreichung des Maximalwertes der Verarmungskurven, vorgenommeu wurde.

Tabelle 5.

Zeit der Überführung	*E* des Cd-Amalgams	Konz. des Cd-Amalgams in Proz.	Konz. des Uranamalgams in Proz.
sofort	0,748	$2{,}12 \cdot 10^{-4}$	$4{,}49 \cdot 10^{-4}$
nach 20 Min.	0,735	$6{,}69 \cdot 10^{-5}$	$1{,}42 \cdot 10^{-4}$

Die Löslichkeit des Urans beträgt demnach bei 18^0 $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ % Uran.

Hieraus läßt sich die Stellung des Urans in der Spannungsreihe zwischen Zink und Mangan vermuten.

Die Löslichkeit der Metalle im Quecksilber in Beziehung zum periodischen System.

W. J. Humphreys[1]) hat für die Metalle: Cu, Ag, Mg, Zn, Cd, Tl, Sn, Pb und Bi, die von der Berührungsfläche des Metalls mit Quecksilber in gleichen Zeiten abdiffundierenden Metallmengen, bezogen auf die Einheit der Berührungsfläche, bestimmt. Diese Mengen sind gleich dem Diffusionskoeffizienten multipliziert mit dem Konzentrationsgefälle, das hier durch die Konzentration der gesättigten Lösung an der Berührungsfläche gegeben ist. Infolgedessen ist zu erwarten, daß die von Humphreys ausgesprochene Regel über die diffundierenden Mengen auch für die Löslichkeit der Metalle im Quecksilber gelten wird.

Die von ihm untersuchten Metalle gehören zu den Nebengruppen des periodischen Systems. Für sie fand er, daß die diffundierenden Mengen in derselben Gruppe mit steigendem Atomgewicht zunehmen, und ferner, daß die Löslichkeit mit wachsender Entfernung der Metalle von der natürlichen Gruppe des Quecksilbers abnimmt, doch ist der letzte Teil seiner Regel nur mit 6 Beispielen belegt und wird durch eine erweiterte Erfahrung nicht bestätigt.

[1]) *Journ. of Chem. Soc.* **69** I u. II (1896).

M. von Wogau[1]) bestimmte bei 8—11° die Diffusionskoeffizienten folgender Metalle in Quecksilber: Alkalien, Erdalkalien, Zn, Cd, Sn, Pb und Tl. In einer natürlichen Gruppe nimmt mit wachsendem Atomgewicht der Diffusionskoeffizient ein wenig ab und zwar um höchstens 30%; die Löslichkeit der Metalle aber nimmt in einer natürlichen Gruppe prozentisch sehr viel stärker zu.

In der Tab. 6 ist die Quecksilberlöslichkeit für eine Reihe von Metallen in Gewichtsprozenten bei 18° angegeben. Ein großer Teil der Werte ist aus den Löslichkeitskurven der Zustandsdiagramme entnommen. Die Bodenkörper, die sich unter der gesättigten Quecksilberlösung befinden, sind z. T. Kristallarten singulärer Zusammensetzung, z. T. Mischkristalle des Quecksilbers in dem betreffenden Metall. Wohl nur in ganz seltenen, zurzeit nicht angebbaren Fällen, wird der Bodenkörper der gesättigten Lösung das reine Metall sein.

Die Gesetzmäßigkeit der Zunahme der Löslichkeit mit steigendem Atomgewicht der Metalle gilt für alle Elemente einer natürlichen Gruppe im engeren Sinne und ist besonders gut ausgeprägt in der Gruppe der Alkalien und in der Kupfergruppe. Sie ist auch erwiesen für die Gruppe der Erdalkalien und ferner für die Nebengruppen: Zn–Cd–Hg, In–Tl, Sn–Pb und As–Sb–Bi. In der Chrompruppe ist die Löslichkeit des Urans größer als die des Chroms, die Löslichkeit von Molybdän und Wolfram ist nicht bekannt. Bei der Eisengruppe trifft die Gesetzmäßigkeit zu, wenn man die betreffenden Metalle nach ihren Atomgewichten aufzählt.

Die Regel, daß die Löslichkeit anwächst, je näher das Metall der Quecksilbergruppe steht, gilt nicht für die Gruppen der Alkalien und Erdalkalien, stimmt aber für die Nebengruppen der I—V. natürlichen Gruppe. (Bzgl. Pb[2]). Mangan dagegen ist sehr viel löslicher als Chrom und Eisen.

Wie aus der Tab. 6 zu ersehen, sind die niedrig schmelzenden Alkalimetalle löslicher als die höher schmelzenden Erdalkalien, und diese wiederum sind löslicher als die noch höher schmelzenden Metalle der Kupfergruppe. Bei den Alkalien, bei Zink und Cadmium, und ebenso bei Arsen, Antimon und Wismut nimmt die Löslichkeit mit steigendem Schmelzpunkt ab, anders aber verhalten sich Zinn und Blei und die Erdalkalien. Eine Gesetzmäßigkeit in dem Sinne,

---

[1]) *Ann. d. Phys.* **23** (1909), 369.

[2]) Nach Humphreys löslicher als Wismut, nach Gouy (1895) bei 18° 1,3% Pb.

Tabelle 6.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Li 0,09	Be	B	C				
Na 0,68	Mg 0,24 ←	Al $2 \cdot 10^{-3}$	Si				
K 0,8	Ca 0,3	Sc	Ti	V	Cr $3{,}1 \cdot 10^{-11}$	Mn $2{,}5 \cdot 10^{-4}$	Fe → Ni → Co $1{,}0 \cdot 10^{-17}$ $5{,}9 \cdot 10^{-4}$ $1{,}7 \cdot 10^{-1}$
↑ Cu $3{,}2 \cdot 10^{-3}$	→ Zn 2,15	Ga	Ge	As	↓ Se		
Rb 1,54 ↓	Sr ↓	Y	Zr	Nb ↓	Mo		Ru Rh Pd
↓ Ag $4{,}2 \cdot 10^{-2}$	→ Cd 4,92	← In	← Sn 0,62	← Sb $2{,}9 \cdot 10^{-5}$	Te		
Cs 4,34 ↓	Ba 0,33 ↓	La ↓	Ce ↓	Ta ↓	Wo		Os Ir Pt
Au $1{,}3 \cdot 10^{-1}$	Hg	← Tl 42,8	← Pb 1,3	← Bi 1,4	Po		
					U $1{,}4 \cdot 10^{-4}$		

daß einer Erhöhung des Schmelzpunktes immer eine Abnahme der Löslichkeit entspricht, besteht also nicht. Es kann jedoch folgende Annäherungsregel ausgesprochen werden. Bei Metallen mit Schmelzpunkten zwischen 300 und 400° ist die Löslichkeit größer als 1% und nimmt mit steigendem Schmelzpunkt ab. Beim Schmelzpunkt von etwa 1000° ist die Löslichkeit nicht größer als 0,1% und bei noch höherem Schmelzpunkt nimmt sie noch weiter ab.

Die Benetzung von Metallen durch Quecksilber.

Es ist bekannt, daß Nickel und Eisen unter Quecksilber bei starken Druckänderungen (3000 kg) langsam vom Quecksilber benetzt werden. P. W. Bridgman[1]) fand, daß auch eine Benetzung stattfindet, wenn die Metalle Fe, Ni, Co, Al unter der Quecksilberoberfläche gebrochen werden. Erfolgt der Bruch in Luft, so tritt auch nach sofortigem Eintauchen in Quecksilber keine Benetzung ein. Es entspricht diese Beobachtung der Geschwindigkeit der Ausbildung einer Oxydschicht, die für die erste Gitternetzebene des Oxydes beim Eisen 0,05 Sek., beim Nickel 0,95 Sek. beträgt.[2])

Zur Erzeugung von Bruchflächen unter Quecksilber wurde die Anordnung der Fig. 7 gewählt. In die Vertiefung *a* eines ausgebohrten Stahlzylinders wurde ein Hohlzylinder oder ein Stück des zu untersuchenden Metalles *b* gelegt und nach Einsetzen des Keils *c* Quecksilber eingefüllt. An dem Keil *c* befand sich ein kreisförmiges Eisenblech *d*, welches in das Quecksilber eintauchte und verhinderte, daß die Bruchstücke sofort nach der Sprengung an die Oberfläche gelangten.

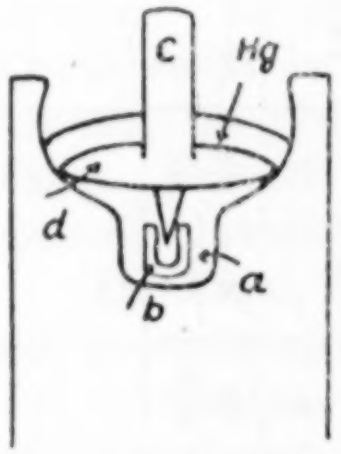


Fig. 7.

Benetzung der ganzen Bruchfläche konnte nur bei Sb und Bi, fast vollkommene Benetzung bei Mn festgestellt werden. As, Ta und V wurden auch auf dem Bruch in Quecksilber nicht benetzt. Bei den Metallen Fe, Co, Ni, Cr, Mo, W wurde nur ein Teil der Bruchfläche benetzt. Die teilweise Benetzung kann wohl darauf zurückgeführt werden, daß, wenn auf der Bruchfläche auch nicht benetzbare Zwischensubstanz vorhanden ist, die Benetzung ausbleibt, während, wenn die Bruchfläche durch die Kristalliten geht, die Benetzung eintritt.

---

[1]) *Proc. of Amer. Akad. of arts and Sciences* **46** (1911), 334.

[2]) Tammann u. Köster, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **123** (1922), 220.

Auf der in Luft hergestellten Bruchfläche konnte außer bei Wismut nur bei Antimon eine Benetzung beobachtet werden, jedoch war dieselbe nach eintägiger Einwirkung des Quecksilbers noch so gering, daß man nur durch Abtasten von Blattgold das Vorhandensein des Quecksilbers sicher nachweisen konnte.

Bei längerem Liegen der benetzten Bruchflächen an der Luft zieht sich das benetzende Quecksilber schließlich zu Tropfen zusammen, weil sich Oxydschichten zwischen Metall und Quecksilber schieben.

Die Potentiale sehr verdünnter Amalgame.

Th. W. Richards[1]) fand bei konzentrierteren Zinkamalgamen von 1% Zn (= 2 Mol/Ltr) an kleinere Spannungen und bei Cadmiumamalgamen von 2% Cd (= 2,4 Mol/Ltr) an höhere Spannungen als dem Gesetz der verdünnten Lösungen: $E = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{C_1}{C_2}$ entsprechen. Nach J. W. Crenshaw[2]) geben sehr verdünnte Zinkamalgame von $1 \cdot 10^{-6}$% Zn $\left(= \frac{2 \cdot 10^{-6}\ \text{Mol}}{\text{Ltr.}}\right)$ an und nach C. A. Hullett und R. E. Delury[3]) Cadmiumamalgame von $1 \cdot 10^{-5}$% Cd ($= 1 \cdot 10^{-5}$ Mol/Ltr) an kleinere Potentiale, als sie sich nach der Formel berechnen.

Die zu kleinen Spannungen der sehr verdünnten Amalgame sind wohl auf Verarmung derselben an Metall zurückzuführen.

Es ist nicht ohne Interesse, die Potentiale dieser verdünnten Amalgame messend zu verfolgen und das Gesetz der verdünnten Lösungen nach möglichst kleinen Konzentrationen hin zu verifizieren. Bei der Herstellung sehr verdünnter Amalgame bestimmter Konzentrationen sind zwei Schwierigkeiten zu beheben:

1. wirkt der im Elektrolyten gelöste Sauerstoff auf die im Quecksilber gelösten Metalle oxydierend und 2. findet bei Metallen, die unedler als Wasserstoff sind, Wasserzersetzung statt. Die Verarmungsgeschwindigkeit der Amalgame, die durch diese Reaktionen bedingt ist, wird sehr herabgesetzt in gesättigten, viskosen Lösungen der betreffenden Metallsalze. Durch längeres Evakuieren des Elektrolyten unter gleichzeitigem Schütteln kann eine weitgehende Entfernung des Sauerstoffs erreicht werden, doch ist das Verfahren noch nicht hinreichend, um sehr verdünnte Amalgame vor zu schneller Oxydation

---

[1]) *Z. phys. Chem.* **58** (1907), 749.
[2]) *Journ. of phys. Chem.* **14** (1910), 158.
[3]) *Journ. of Am. Chem. Soc.* **30** II (1908), 1805.

zu schützen. Um die Sauerstoffkonzentration an der Oberfläche des Quecksilbers möglichst zu verringern, wurde daher nach dem Evakuieren des Elektrolyten das Quecksilber mit geringen Mengen des zu lösenden Metalls wiederholt beladen und dann erst, nachdem die Konzentration auf $^1/_{1000}$ der ursprünglichen gesunken war, eine Beladung mit einem bestimmten Strom während bestimmter Zeit ausgeführt. Um Polarisation auszuschließen, die bei Anwendung der Kompensationsmethode nicht zu vermeiden ist, wurde das Potential mit dem Elektrometer (1 Skt. = 0,002 Volt) gemessen. In dieser Weise gelingt es, Amalgampotentiale mit bekannter Konzentration des Metalls zu messen, die noch bei $4 \cdot 10^{-7}\,\%$ des gelösten Metalls auf die logarithmische Gerade fallen, welche die Abhängigkeit von Konzentration und Spannung wiedergibt.

1. Zinkamalgam.

Bei sehr verdünntem Zinkamalgam fand J. W. Crenshaw bei Konzentrationen zwischen $1 \cdot 10^{-5}$ und $1 \cdot 10^{-6}\,\%$ Zn Potentiale, die kleiner sind als die, welche auf der berechneten log. Geraden liegen. Während er als Elektrolyt eine gesättigte Zinksulfatlösung anwandte, wurde bei der folgenden Untersuchung eine gesättigte $ZnCl_2$-Lösung benutzt. Wegen starken Schäumens der sehr viskosen Lösung konnte dieselbe nicht evakuiert werden, so daß der gelöste Sauerstoff nur durch Beladung des Quecksilbers mit Zink unschädlich gemacht werden konnte. Die Anfangsspannungen wurden 3 Minuten nach der Beladung gegen die Kalometerelektrode gemessen. Fig. 8 gibt an, in welcher Weise sich die Spannungen des Quecksilbers nach einer Reihe sukzessiver Beladungen mit der Zeit ändert.

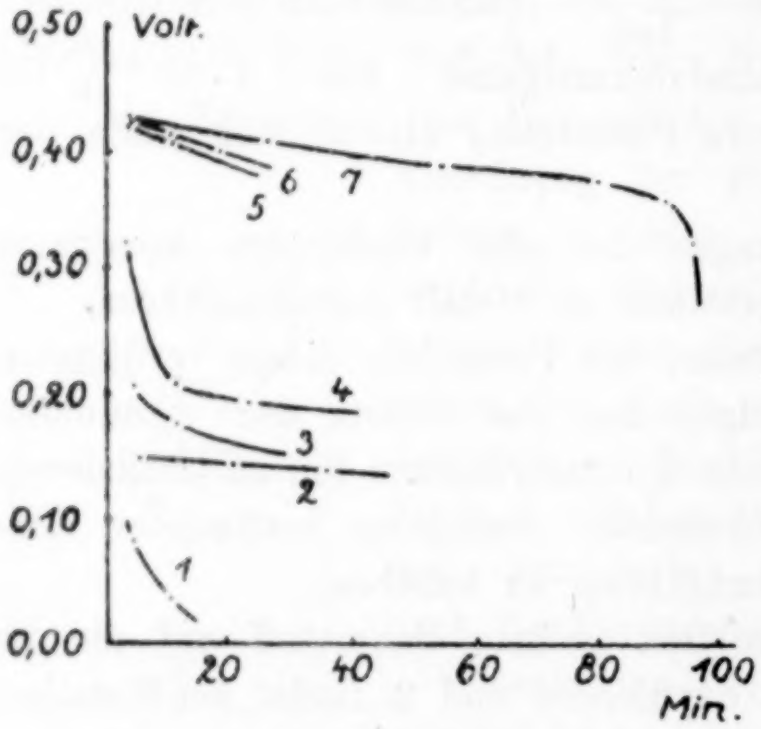


Fig. 8.

Die Beladungen für die einzelnen Kurven waren folgende:

1. $6{,}4 \cdot 10^{-7}\,\%$ Zn
2. „
3. „
4. $1{,}3 \cdot 10^{-6}\,\%$ Zn
5. $3{,}86 \cdot 10^{-6}\,\%$ Zn
6. „
7. „

Nach Aufnahme der Kurve 7 wurde eine Verarmung des Amalgams bis auf etwa $^1/_{1000}$ abgewartet und dann eine Beladung mit $6{,}4 \cdot 10^{-7}\,\%$ Zink ausgeführt. Jetzt war der gefundene Anfangswert um 2 M.V. kleiner als der für diese Konzentration berechnete (vgl. Fig. 9, S. 268).

Unter den gegebenen Versuchsbedingungen zu noch geringeren Konzentrationen zu gelangen, war nicht möglich, weil bei $6{,}4 \cdot 10^{-7}\,\%$ Zn schon nach 3 Min. ein Absinken um 15 M.V. erfolgte.

2. Cadmiumamalgam.

C. A. Hullett und R. E. Delury fanden bei $1 \cdot 10^{-5}\,\%$ ein um 2 M.V. kleineres Potential als die Theorie der verdünnten Lösungen fördert. Diese Abweichung überschreitet den Fehler ihrer Messungen erheblich.

Als Elektrolyt wurde eine gesättigte Lösung von Cadmiumsulfat benutzt und die Potentialmessung erfolgte gegen die Kalomelelektrode. Es wurde noch bei einer Belastung mit $3{,}98 \cdot 10^{-7}\,\%$ Cd das theoretische Potential erreicht (vgl. Fig. 9, S. 268), doch war ein weiteres Verfolgen der Potentiale zu noch geringeren Werten nicht möglich, weil bei $3{,}98 \cdot 10^{-7}\,\%$ Cd schon während 15 Min. eine Verarmung bis auf $^1/_{1000}$ der Anfangskonzentration festgestellt wurde.

3. Bleiamalgam.

Als Elektrolyt wurde ein zerfließliches Bleisalz, nämlich $Pb(ClO_4)_2$ gewählt, das nach A. Thiel[1]) eine 78 %ige Lösung gibt. Es konnte keine vollkommen neutrale Lösung erhalten werden; auch beim Schütteln und Stehenlassen der Lösung mit Bleicarbonat ist noch eine schwache Rötung von Lackmuspapier festzustellen.

Bei Beladungen mit weniger als $3 \cdot 10^{-5}\,\%$ Pb werden auch bei 5 maliger Wiederholung nur Spannungen bis zu 0,20 Volt gegen die Kalomelelektrode gemessen. Erst bei Beladungen mit $6{,}6–7{\cdot}4 \cdot 10^{-5}\,\%$ Pb näherten sich die gefundenen Potentiale den berechneten, jedoch verlief der Verarmungsprozeß sehr schnell. Bei einer Konzentration von $8{,}9 \cdot 10^{-5}\,\%$ Pb konnte der Wert der log. Geraden bis auf 3 M.V. erreicht werden, während bei einer Konzentration von $7{,}4 \cdot 10^{-5}\,\%$ Pb der Fehler schon 12 M.V. betrug (vgl. Fig. 9).

---

[1]) *Ber.* **53** (1920), 2003.

4. Kupferamalgam.

Gemessen wurden die Spannungen der Kette:

$$Cu\ x\ Hg / CuSO_4\ \text{ges.}\ Hg_2SO_4 / Hg$$

Bei Beladungen mit weniger als $5 \cdot 10^{-6}\%$ Cu wurden nur Spannungen bis 0,20 Volt gemessen. Erst bei einem Amalgam mit $1 \cdot 10^{-5}\%$ Cu wurde das berechnete Potential erreicht. Diese Konzentration wurde auf $2{,}5 \cdot 10^{-8}\%$ Cu verarmen gelassen und dann eine Beladung mit $2{,}5 \cdot 10^{-6}\%$ Cu ausgeführt. Bis auf 8 M.V. wurde dann der theoretische Wert von 0,269 Volt gemessen (vgl. Fig. 9).

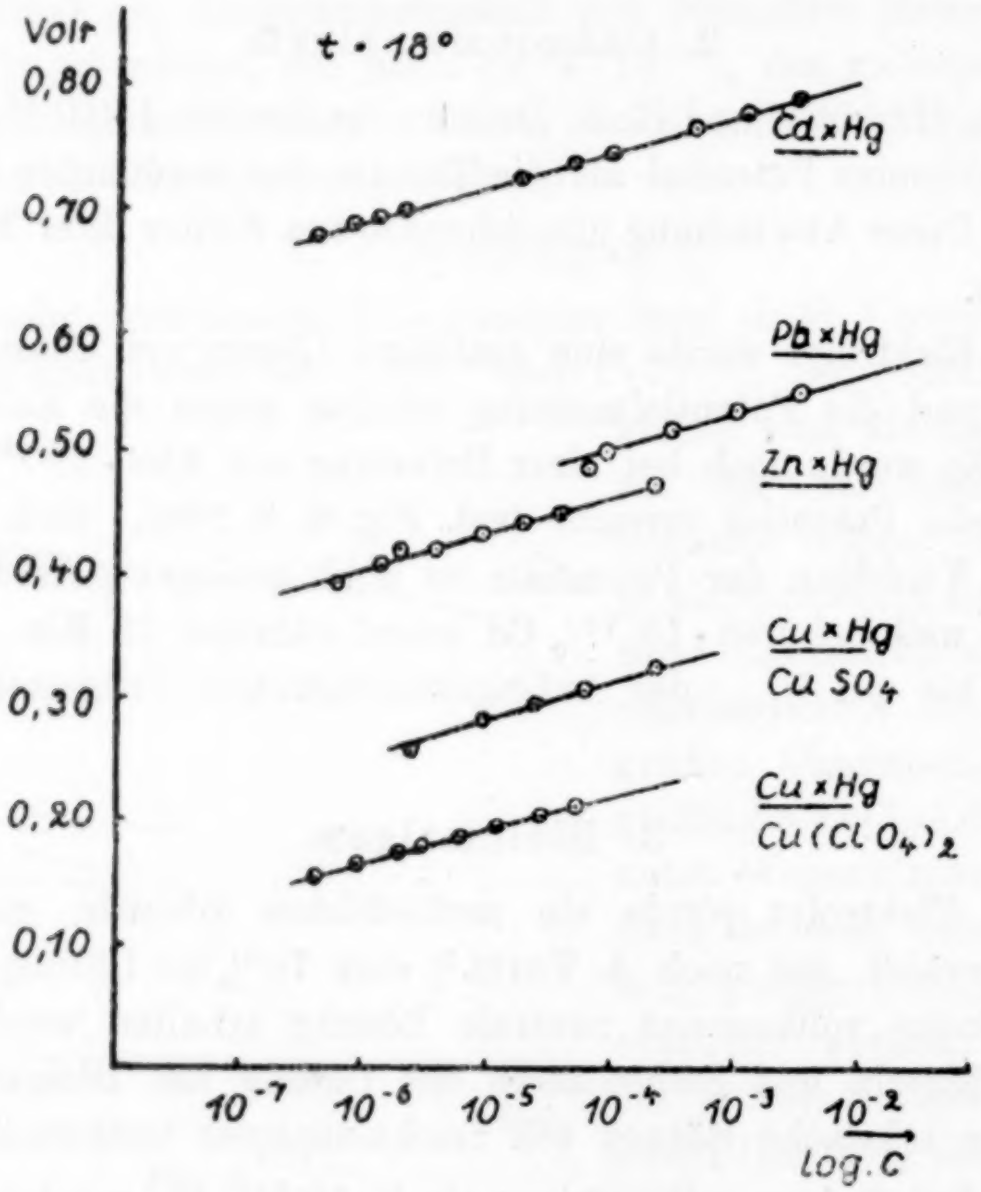


Fig. 9.

Die Versuche beweisen, daß in einer entgasten, gesättigten $CuSO_4$-Lösung der Sauerstoffgehalt und die Diffusionsgeschwindigkeit desselben noch zu groß sind, um die Potentialmessung sehr verdünnter Amalgame zu ermöglichen. In einer etwa 4mal konzentrierteren $Cu(ClO_4)_2$-Lösung geht der Verarmungsprozeß viel langsamer vor sich. Bereits bei der ersten Beladung mit $4{,}17 \cdot 10^{-7}\%$ Cu wurde die log. Gerade erreicht, doch sank die Spannung von 0,156 Volt gegen die Hg_2SO_4-Elektrode innerhalb 5 Min. um 7 M.V.

ab. Geringere Beladungen konnten nicht ausgeführt werden, weil bereits das reine Quecksilber in der Anordnung

$$Hg/Cu(ClO_4)_2 \text{ ges. } Hg_2SO_4/Hg$$

eine Spannung von 0,146 Volt zeigte (vgl. Fig. 9).

Tabelle zu Fig. 9.

$Cd\ x\ Hg/CdSO_4$ ges. Hg_2Cl_2/Hg 18°.

Konz. in Gew.-%	*E* gef.	*E* ber.	Differenz
$3{,}98\cdot10^{-7}$	0,676	0,676	± 0,000
$8{,}21\cdot10^{-7}$	0,686	0,685	+ 0,001
$1{,}19\cdot10^{-6}$	0,689	0,689	± 0,000
$2{,}05\cdot10^{-6}$	0,696	0,696	± 0,000
$1{,}89\cdot10^{-5}$	0,724	—	—
$4{,}73\cdot10^{-5}$	0,733	0,735	− 0,002
$4{,}45\cdot10^{-4}$	0,763	0,763	± 0,000
$1{,}13\cdot10^{-3}$	0,775	0,775	± 0,000
$3{,}17\cdot10^{-3}$	0,787	0,788	− 0,001
$Pb\ x\ Hg/Pb(ClO_4)_2$ ges. Hg_2Cl_2/Hg.			
$7{,}4\ \cdot10^{-5}$	0,491	0,503	− 0,012
$8{,}93\cdot10^{-5}$	0,503	0,506	− 0,003
$2{,}91\cdot10^{-4}$	0,520	0,520	± 0,000
$1{,}10\cdot10^{-3}$	0,537		—
$3{,}17\cdot10^{-3}$	0,550	0,550	± 0,000
$Zn\ x\ Hg/ZnCl_2$ ges. Hg_2Cl_2/Hg.			
$6{,}4\ \cdot10^{-7}$	0,395	0,397	− 0,002
$1{,}49\cdot10^{-6}$	0,407	0,408	− 0,001
$2{,}66\cdot10^{-6}$	0,417	0,415	+ 0,002
$4{,}15\cdot10^{-6}$	0,418	0,420	− 0,002
$9{,}30\cdot10^{-6}$	0,431	0,431	± 0,000
$1{,}96\cdot10^{-5}$	0,440	—	—
$4{,}02\cdot10^{-5}$	0,450	0,449	+ 0,001
$Cu\ x\ Hg/CuSO_4$ ges. Hg_2SO_4/Hg.			

Konz. in Gew.-%	*E* gef.	*E* ber.	Differenz
$2{,}5\ \cdot10^{-6}$	0,261	0,269	− 0,008
$1{,}00\cdot10^{-5}$	0,285	0,285	± 0,000
$2{,}53\cdot10^{-5}$	0,297	—	—
$5{,}53\cdot10^{-5}$	0,308	0,307	+ 0,001
$2{,}32\cdot10^{-4}$	0,326	0,325	+ 0,001
$1{,}00\cdot10^{-3}$	0,343	0,343	± 0,000
$Cu\ x\ Hg/Cu(ClO_4)_2$ ges. Hg_2SO_4/Hg.			
$4{,}17\cdot10^{-7}$	0,156	0,155	+ 0,001
$8{,}34\cdot10^{-7}$	0,164	0,164	± 0,000
$2{,}08\cdot10^{-6}$	0,173	0,175	− 0,002
$2{,}92\cdot10^{-6}$	0,178	0,179	− 0,001
$6{,}26\cdot10^{-6}$	0,190	0,089	+ 0,001
$1{,}29\cdot10^{-5}$	0,198	0,198	± 0,000
$2{,}63\cdot10^{-5}$	0,207	—	—
$5{,}41\cdot10^{-5}$	0,217	0,216	+ 0,001

In den Tabellen zu Fig. 9 sind die Spannungen für die untersuchten Amalgame verschiedenen Prozentgehalts angegeben. In Fig. 9 sind die Potentiale in Abhängigkeit vom Logarithmus der Gewichtsprozente dargestellt. Die Abhängigkeit der Spannung vom Logarithmus des Prozentgehalts ist eine lineare und die Geraden verlaufen für Metalle gleicher Wertigkeit einander parallel.

In der folgenden Tabelle sind die Minimalkonzentrationen der untersuchten Amalgame angegeben, bei denen noch das nach dem Gesetz der verdünnten Lösungen berechnete Potential gemessen wurde.

Gemessene Kette		Minimal-Konz.	
		in Gew. %	in Mol. pro Liter
$Zn_xHg/ZnCl_2$ ges.	Hg_2Cl_2/Hg . .	$6{,}40 \cdot 10^{-7}$	$1{,}33 \cdot 10^{-6}$
$Cd_xHg/CdSO_4$ ges.	„ . .	$3{,}98 \cdot 10^{-7}$	$4{,}84 \cdot 10^{-7}$
$Pb_xHg/Pb(ClO_4)_2$ ges.	„ . .	$8{,}90 \cdot 10^{-5}$	$5{,}84 \cdot 10^{-5}$
$Cu_xHg/CuSO_4$ ges.	Hg_2SO_4/Hg . .	$1{,}00 \cdot 10^{-5}$	$2{,}14 \cdot 10^{-4}$
$Cu_xHg/Cu(ClO_4)_2$ ges.	„ . .	$4{,}17 \cdot 10^{-7}$	$8{,}93 \cdot 10^{-7}$

Die Verarmung von Kupferamalgam unter einer ges. $CuSO_4$-Lösung wird bei $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ % Cu so stark, daß schon nach 3 Min. die Spannung um 8 M.V. kleiner ist, als die zu erwartende. Bei Cadmiumamalgam tritt diese Verarmung erst bei viel kleineren Cd-Konzentrationen des Amalgams ein. Hieraus ist wohl zu schließen, daß nicht die Wasserzersetzung des Cadmiumamalgams die Verarmung bedingt, sondern Spuren von Sauerstoff.

Bis zu den angegebenen Minimalkonzentrationen gilt die Gleichung $E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}$. Damit ist bewiesen, daß die Lösungstension P bis zu diesen Konzentrationen sich proportional der Konzentrationen ändert.

Göttingen, *Institut für physikalische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Januar 1927.

Über die Bestimmung von Cyaniden und Rhodaniden.

Von Josef Bicskei.

Die Cyanide und Rhodanide werden in einer stark alkalischen Lösung durch Natriumhypochlorit augenblicklich oxydiert. Auf Grund dieser Tatsache können die Cyanide und die Rhodanide auf die folgende Weise bestimmt werden: Das abgemessene Volumen einer Cyanid-, bzw. Rhodanidlösung wird in einen Erlenmeyerkolben gebracht und mit 5—10 cm^3 n-Natronlauge versetzt. Man gibt darauf einen Überschuß von etwa $^1/_{10}$-n. Natriumhypochloritlösung — welche vorher jodometrisch auf eine $^1/_{10}$-n. Natriumthiosulfatlösung eingestellt wurde — zu und schüttelt die Flüssigkeit einmal um. Jetzt wird die Lösung mit 1—2 g Kaliumjodid versehen und mit verdünnter Salzsäure angesäuert. Das ausgeschiedene Jod wird dann mit $^1/_{10}$-n. Natriumthiosulfat sofort titriert.

A. Bestimmung von Cyaniden.

Die Bestimmung von Cyaniden beruht auf der folgenden Reaktion:

$$CN' + OCl' = OCN' + Cl'.$$

Tabelle 1.

Nr.	Angew. $^1/_{10}$-n. NaOCl cm^3	Angew. KCN-Lsg. cm^3	Verbraucht $^1/_{10}$-n. $Na_2S_2O_3$ cm^3	Verbleiben $^1/_{10}$-n. NaOCl cm^3	Gefunden KCN mg	Fehler bezogen auf KCN mg
1	20 cm^3 einer KCN-Lösung verbrauchten nach der Methode von E. Rupp [1]) 9,80 cm^3 $^1/_{10}$-n. Jodlösung (= 31,85 mg KCN)					
2	20,80	10	15,91	4,89	15,89	−0,07
3	20,80	20	10,97	9,83	31,95	+0,10
4	20,80	20	11,02	9,78	31,79	−0,06
5	20,80	20	11,02	9,78	31,79	−0,06
6	10 cm^3 einer KCN-Lösung verbrauchten nach der Methode von E. Rupp 19,88 cm^3 $^1/_{10}$-n. Jodlösung (= 64,61 mg KCN)					
7	41,60	10	21,74	19,86	64,55	−0,06
8	41,60	10	21,72	19,88	64,61	—
9	41,60	10	21,74	19,86	64,55	−0,06

[1]) E. Rupp, *Zbl.* 1905, II, 1288.

Durch 1000 cm³ n-NaOCl wird also $^1/_2$ Mol des betreffenden Cyanids oxydiert. 1 cm³ $^1/_{10}$-n. NaOCl entspricht danach 3,25 mg KCN. Die Ergebnisse einiger Bestimmungen sind in der Tab. 1 zusammengestellt.

B. Bestimmung von Rhodaniden.

Die Oxydation des Rhodanidions verläuft nach den folgenden Gleichungen:

$$SCN' + 3OCl' + H_2O = 2H^{\cdot} + SO_4'' + CN' + 3Cl'$$

und

$$CN' + OCl' = OCN' + Cl'.$$

Durch 1000 cm³ n-NaOCl wird also $^1/_8$ Mol des betreffenden Rhodanids oxydiert. 1 cm³ $^1/_{10}$-n. NaOCl entspricht daher 1,215 mg KSCN. Die Resultate der diesbezüglichen Bestimmungen enthält die folgende Tabelle.

Tabelle 2.

Nr.	Angew. $^1/_{10}$-n. NaOCl cm³	Angew. KSCN-Lsg. cm³	Verbraucht $^1/_{10}$-n. $Na_2S_2O_3$ cm³	Verbleiben $^1/_{10}$-n. NaOCl cm³	Gefunden KSCN mg	Fehler bezogen auf KSCN mg
10	10 cm³ einer KSCN-Lösung (gravimetrisch bestimmt) enthalten 38,70 mg KSCN					
11	41,60	10	9,69	31,91	38,77	+0,07
12	41,60	10	9,69	31,91	38,77	+0,07
13	41,60	10	9,69	31,91	38,77	+0,07
14	41,60	10	9,74	31,86	38,71	+0,01
15	10 cm³ einer KSCN-Lösung verbrauchten 8,98 cm³ $^1/_{10}$-n. Jodlösung (10,91 mg KSCN)					
16	20,80	10	11,83	8,97	10,90	−0,01
17	20,80	10	11 84	8,96	10,89	−0,02
18	20,80	10	11,83	8,97	10,90	−0,01
19	20,80	10	11,84	8,96	10,89	−0,02

Budapest, *II. chemisches Institut der königl. ungarischen Pázmány Péter-Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Dezember 1926.

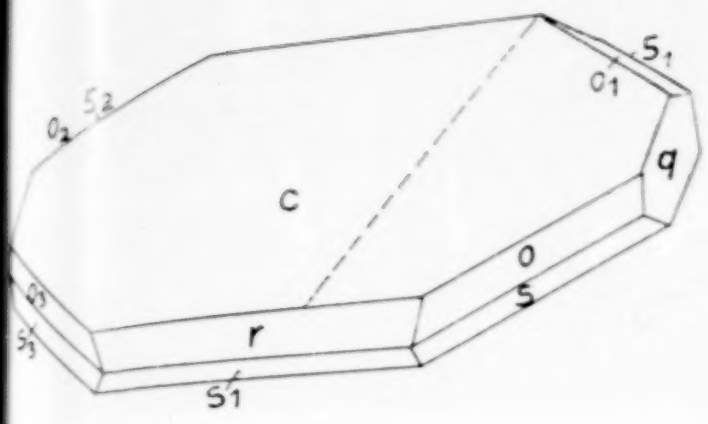


Fig. 1.

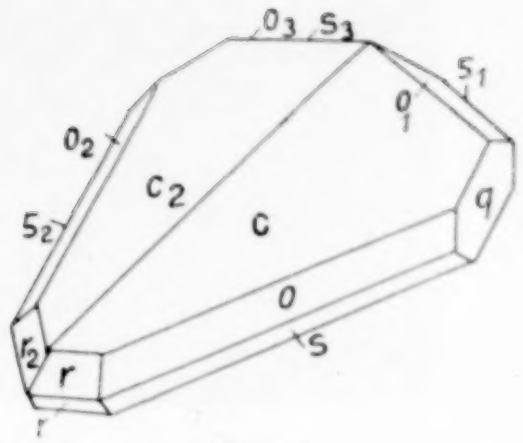


Fig. 2.

Fig. 3.

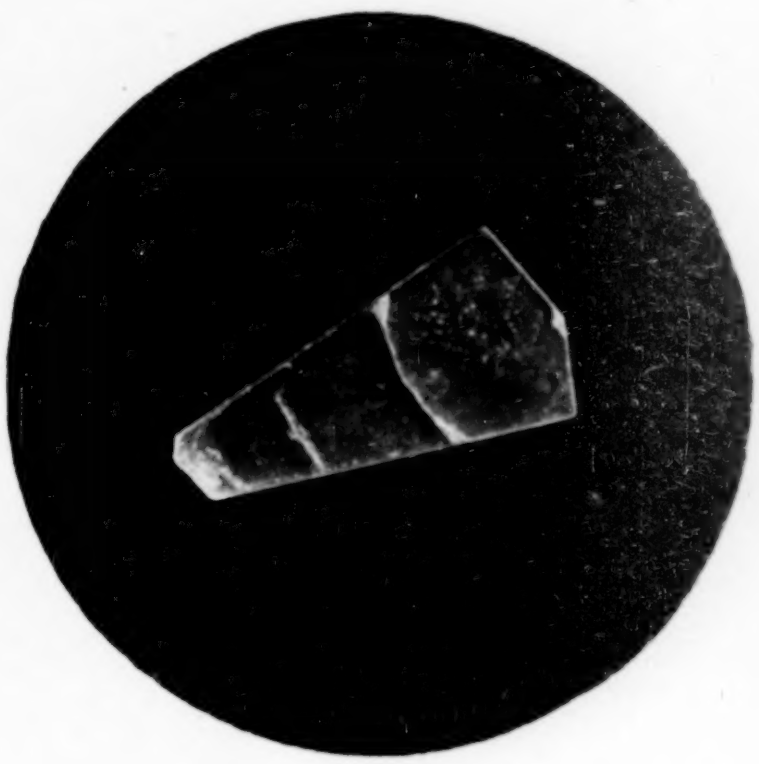


Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 6.

UNIV. OF VICT.

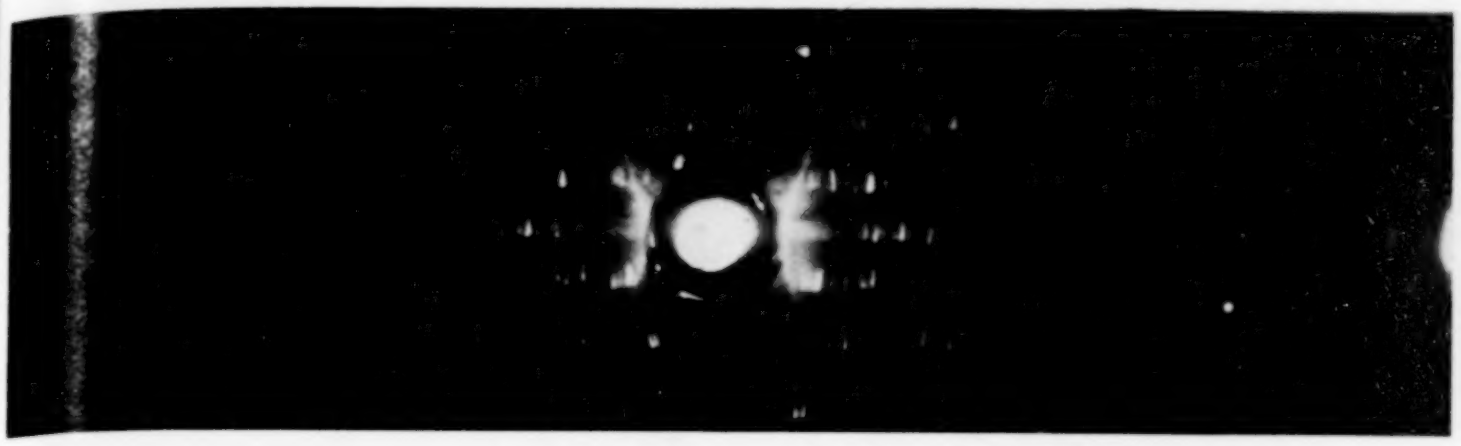


Fig. 1. Drehaufnahme um die *b*-Achse.

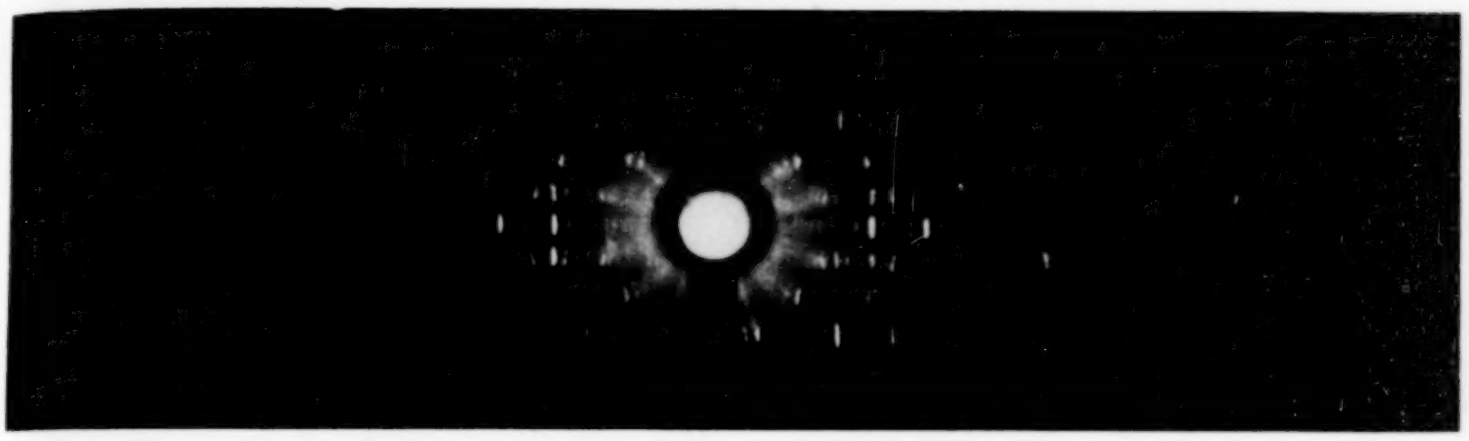


Fig. 2. Drehaufnahme um die Flächendiagonale der (*a b*)-Ebene.

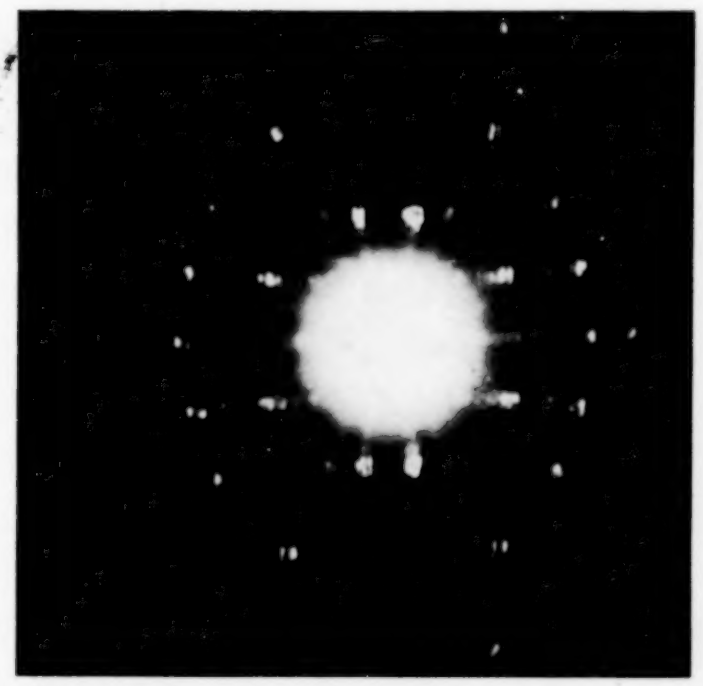


Fig. 3. Drehaufnahme um die *a*-Achse.

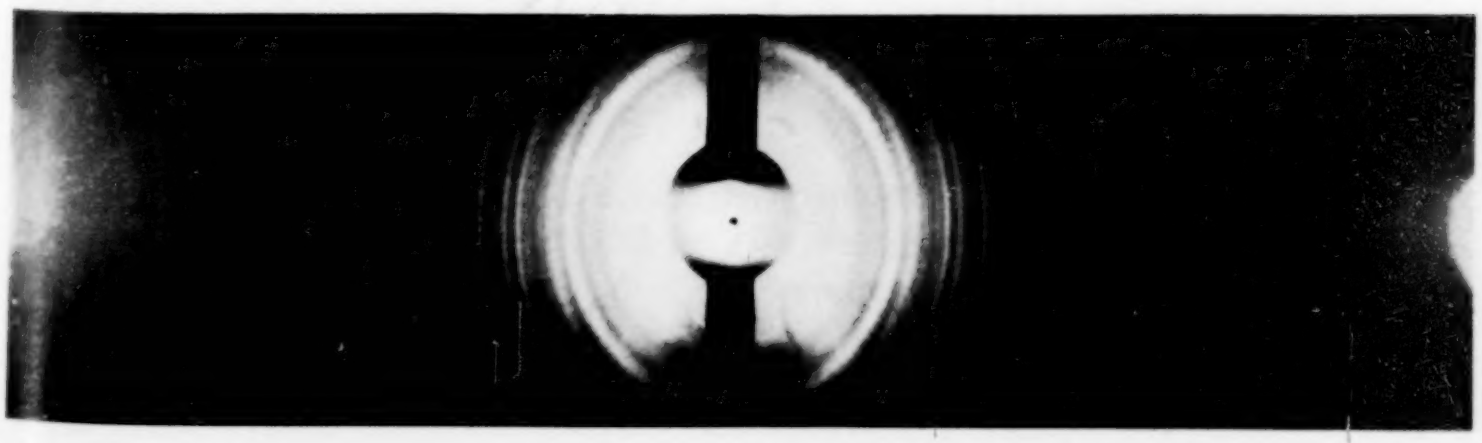


Fig. 4. Debye-Scherrer-Aufnahme des Doppelsalzes.

Ernst Jänecke, W. Eissner und Rudolf Brill

UNIV. OF MICH.

Über die katalytischen Eigenschaften der Mineralwässer.

I. Verhalten gegenüber Wasserstoffsuperoxydlösungen, untersucht am Wiesbadener Kochbrunnen.

Von L. Fresenius, A. Eichler und H. Lederer.

Mit 5 Figuren im Text.

Wie bereits seit längerer Zeit bekannt ist, zeigen frische Mineralwässer bestimmte katalytische Wirkungen, insbesondere die sogenannte Benzidinreaktion und das Vermögen, Wasserstoffsuperoxyd zu zersetzen. Ihr Verhalten läßt sich also mit dem von Peroxydasen bzw. Katalasen vergleichen.

Beim Stehen der Mineralwässer nehmen diese Eigenschaften ab. Die Wässer altern. Die Frage, auf welchen chemischen und physikalischen Vorgängen die Wirkungen selbst und das Altern beruhen, ist in letzter Zeit erneut in den Vordergrund des Interesses getreten, dadurch, daß Baudisch und Welo[1]) sich eingehend mit ihr befaßt haben und auch Heubner[2]) einige Versuche über die Pyrmonter Quellen mitgeteilt hat.

Baudisch und Welo kommen bei ihren Untersuchungen zu dem Schluß, daß die katalytischen Wirkungen bei Mineralwässern im Zusammenhang mit dem besonderen Unterschied zwischen natürlichen und gleich zusammengesetzten künstlichen Mineralwässern stehen, um den sich die Balneologie schon so viel bemüht hat. Es schien deshalb von Interesse, einmal das Verhalten einer meist als juvenil angesehenen Quelle, wie es der Wiesbadener Kochbrunnen ist, eingehend zu untersuchen, da mit Sicherheit anzunehmen war, daß sich gerade an dieser Quelle die etwa vorhandenen besonderen Einwirkungen größerer Erdtiefen deutlich bemerkbar machen müßten.

Unsere Versuche waren in erster Linie darauf gerichtet, den Ablauf des katalytischen Vorgangs, also das Anwachsen und Ab-

[1]) *Naturwissenschaften* **13** (1925), 749; *Journ. of Biological Chemistry* **44** (1925), 753, 771; **45** (1925), 215; *Science* **52** (1925), 311; *Journ. of experimental Medicine* **41** (1925), 473; *Archiv f. Balneologie* **1** (1925), 76.

[2]) *Z. f. wissensch. Bäderkunde* **1** (1926), 74.

klingen der Wasserstoffsuperoxyd zersetzenden Wirkung im Kochbrunnen zu klären, um festzustellen, inwieweit es sich hierbei um eine besondere Eigenschaft des natürlichen Mineralwassers handelt. Fernerhin untersuchten wir unter demselben Gesichtspunkt den zeitlichen Verlauf der Benzidinreaktion, worüber wir in einer in Kürze folgenden Arbeit berichten werden. Die in Betracht kommende Methodik für das Wasserstoffsuperoxydzersetzungsvermögen ist im wesentlichen bereits von GLÉNARD[1]) ausgearbeitet worden.

Später haben dann R. FRESENIUS und L. GRÜNHUT[2]) am Kissinger Luitpoldsprudel ähnliche Untersuchungen ausgeführt. Die damals von ihnen befolgte Methodik haben wir auch angewandt, nur wurde stets auch die Wasserstoffionenkonzentration der Untersuchungslösung gemessen. Im einzelnen arbeiteten wir folgendermaßen.

Versuchsanordnung.

250 cm^3 des Mineralwassers, bzw. der zu untersuchenden Lösung, wurden im Wasserbade rasch auf 39° vorgewärmt und mit 25 cm^3 einer 1,5 proz. Wasserstoffsuperoxydlösung von etwa 15° versetzt. Hierdurch wurde eine Temperatur des Gemisches von fast genau 37°[3]) erreicht. Die Wasserstoffsuperoxydlösung wurde durch Verdünnen von MERCK'schem Perhydrol jeweils frisch hergestellt. Nach der Zugabe wurde die Lösung umgeschwenkt und es wurden sofort 25 cm^3 entnommen. Die Hauptlösung wurde dann in den Thermostaten gebracht. Bei den späteren Versuchen wurde vielfach das Wasser so rasch nach der Entnahme verwendet, daß eine Vorwärmung nicht mehr notwendig war, vielmehr wurde häufig noch auf 37° abgekühlt (die Quelltemperatur beträgt 68° C). Auch wurden, um größere Mengen zur Verfügung zu haben, bei den späteren Versuchen meist 450 cm^3 Mineralwasser mit 50 cm^3 Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt.

In bestimmten Zeiträumen wurden von der im Thermostaten befindlichen Untersuchungslösung jeweils 25 cm^3 entnommen und mit n/10-Kaliumpermanganatlösung titriert. Für sämtliche Messungen wurden dieselben 4 Erlenmeyerkolben verwendet, die wiederholt aus-

---

[1]) Propriétés physicochimiques des eaux de Vichy, Paris 1911; betr. der älteren Literatur vgl. HINTZ u. GRÜNHUT im Handbuch der Balneologie usw., Bd. I, S. 344ff.

[2]) Chemische und physik.-chem. Unters. d. Luitpoldsprudels zu Bad Kissingen, Wiesbaden 1913.

[3]) 37° wurde mit Rücksicht auf die physiologische Bedeutung der katalytischen Wirkungen als Versuchstemperatur gewählt.

gekocht worden waren und keinen katalytischen Einfluß der Glasoberfläche mehr zeigten. Durch möglichst genaues Einhalten der einmal festgesetzten Versuchsbedingungen gelang es, Schwankungen, die nur durch Wechsel der äußeren Umstände hervorgerufen waren, weitgehend auszuschalten.

Als Maß für die katalytische Wirksamkeit der untersuchten Lösungen diente die Geschwindigkeit, mit der das Wasserstoffsuperoxyd zersetzt wurde.

Zur Berechnung derselben aus den Versuchsergebnissen wurde die für die Reaktionsgeschwindigkeit monomolekularer Reaktionen geltende Gleichung:

$$k = \frac{1}{t} \log \cdot \frac{a}{a - x}$$

benutzt, in welcher t die seit dem Versuchsbeginn verflossene Zeit, a die anfangs vorhandene Wasserstoffsuperoxydmenge, $a - x$ die nach der Zeit t noch vorhandene Wasserstoffsuperoxydmenge bedeutet. a bzw. $a - x$ wurden jedesmal unmittelbar durch die verbrauchten Kubikzentimeter Kaliumpermanganatlösung ausgedrückt.

Zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration der Versuchslösungen benutzten wir das Doppelkeilcolorimeter von Bjerrum-Arrhenius.[1]) Die mit diesem erhaltenen Werte wurden wiederholt mit elektrometrisch mit Hilfe einer Wasserstoffelektrode oder der Chinhydronelektrode erhaltenen Werten verglichen, wobei wir stets eine Übereinstimmung der p_H-Werte innerhalb $\pm 0{,}05$ feststellten, so daß die wesentlich rascher ausführbare Indicatorenmethode als für unsere Zwecke völlig ausreichend angesehen werden konnte.

Um den von G. Tammann[2]) besonders hervorgehobenen Einfluß der katalytischen Wirkung der Glaswände, sowie die zersetzende Wirkung des destillierten Wassers auf das Wasserstoffsuperoxyd zu prüfen, wurden besondere blinde Versuche angestellt. Einerseits wurde das stets von uns verwandte, im Laboratorium selbst hergestellte, destillierte Wasser, ganz in der gleichen Weise wie bei den Versuchen selbst mit Wasserstoffsuperoxydlösung versetzt, in den Thermostaten gestellt und in bestimmten Zeitabständen auf seine zersetzende Wirkung untersucht, andererseits wurde jeweils dieselbe Menge destilliertes Wasser mit wechselnden Mengen Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Bei all diesen Versuchen ergaben sich für die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit $k \cdot 10^3$ Werte, die 0,03

[1]) *Chem.-Ztg.* 49 (1925), 433.

[2]) *Z. physik. Chem.* 4 (1889), 441.

nicht übersteigen; während beim frisch entnommenen Kochbrunnen selbst $k \cdot 10^3$ von der Größenordnung 1 war.

Um den Einfluß der OH-Ionen auf die Wasserstoffsuperoxydzersetung in destilliertem Wasser zu ermitteln, wurden in gleicher Weise auch Versuche mit destilliertem Wasser und Wasserstoffsuperoxyd unter Zusatz kleiner Mengen von Natronlauge angestellt. Dabei erhielten wir bei p_H-Werten bis zu 9,0 keine nennenswerte Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Bei $p_H = 9{,}3$ betrug der Wert für $k \cdot 10^3$ 0,106. Die einzelnen Versuchsergebnisse zeigt Tabelle 1, in der zum Zweck der Raumersparnis, wie bei den meisten der folgenden Tabellen, nur die $k \cdot 10^3$-Werte und die zugehörigen p_H-Werte angegeben sind.

Tabelle 1.

Verhalten des destillierten Wassers bei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen.

Versuchsreihe I.

p_H	5,0	5,0	9,10	8,0	9,02	8,70
$k \cdot 10^3$	0,025	0,020	0,067	0,045	0,052	0,055

Versuchsreihe II.

p_H	5,0	5,0	9,26	8,0	9,09	8,93
$k \cdot 10^3$	0,030	0,026	0,106	0,099	0,102	0,103

Auch der Wechsel der Temperatur ist auf die Zersetzungsgeschwindigkeit im destillierten Wasser nur von untergeordnetem Einfluß, wie folgende Versuchsreihe bei der p_H etwa = 5 war, zeigt:

Temp. der Versuchslösung °C .	46	27	21
$k \cdot 10^3$	0,011	0,023	0,018

Wie aus vorstehenden Versuchsergebnissen hervorgeht, ist der Einfluß des Glases und des destillierten Wassers auch in Lösungen, die bis zu $p_H = 9{,}0$ alkalisch sind, neben der Wirkung des Mineralwassers nur ein geringer, der für vergleichende Versuche, auf die es uns ankam, vernachlässigt werden kann. Wir haben daher Korrekturen an den Werten für $k \cdot 10^3$, die sich unmittelbar aus den Versuchsergebnissen berechnen, nicht vorgenommen. Die soeben beschriebenen blinden Versuche wurden während der ganzen Dauer unserer Untersuchungen immer wiederholt und führten stets zu denselben Ergebnissen, Versuchsreihe II enthält die höchsten, überhaupt beobachteten Werte.

Einen Überblick über das Verhalten des Kochbrunnens bei den in der eben beschriebenen Weise angestellten Versuchen gibt Tabelle 2, in der alle Zahlen so, wie sie in jeder Versuchsreihe bestimmt wurden, angegeben sind. Wie man aus der Tabelle ohne weiteres erkennt, wird in der ersten Zeit nach dem Versuchsbeginn

das Wasserstoffsuperoxyd rasch zersetzt. Die Zersetzungsgeschwindigkeit, gekennzeichnet durch den Unterschied im Permanganatverbrauch bei den aufeinanderfolgenden Titrationen, nimmt dann immer mehr ab, die Werte für $k \cdot 10^3$ werden kleiner. Gleichzeitig sieht man, daß während des Stehens die Reaktion alkalischer wird, was durch das Entweichen von Kohlensäure zu erklären ist. Bei den weiteren Versuchen in Tab. 2 wurde eine abgekürzte Darstellungsform gewählt, indem nur die Werte für Zeit (t), $k \cdot 10^3$ und p_H angegeben wurden.

Tabelle 2.

Dauerversuch mit Kochbrunnen.

Versuchsreihe I.

Entnahme am 15. März 1926, 8.50 Uhr vormittags.

Zeit nach Versuchsbeginn in Minuten	Anfangs $KMnO_4$-Verbrauch $= a$	$KMnO_4$-Verbrauch $= a - x$	$k \cdot 10^3 = 1/t \log a/a-x$	p_H
0 = 9 h 14 min	24,72	—	—	7,30
137	—	15,88	1,403	
240	—	13,24	1,130	7,65
365	—	11,13	0,949	
491	—	9,71	0,826	7,79
597	—	8,75	0,755	
756	—	7,85	0,659	7,77
882	—	7,36	0,597	
989	—	7,02	0,552	7,79
1113	—	6,80	0,503	
1254	—	6,53	0,461	7,82
1346	—	6,39	0,437	

Versuchsreihe II.

Entnahme am 15. März 1926, 8.50 Uhr vormittags.

Versuchsbeginn 9.30 Uhr vormittags.

t	0	135	233	357	483	591	748	874	983
$k \cdot 10^3$	—	1,614	1,308	1,074	0,913	0,800	0,692	0,621	0,564
p_H	7,36		7,65		7,65			7,62	
t	1105	1248	1339	1866	2883	4274	5706		
$k \cdot 10^3$	0,513	0,469	0,444	0,336	0,227	0,165	0,134		
p_H	7,65		7,82		7,85	7,85	7,90		

Versuchsreihe III.

Entnahme am 15. März 1926, 9.40 Uhr vormittags.

Versuchsbeginn 9,50 Uhr vormittags.

t	0	131	221	350	471	578	735	862	971
$k \cdot 10^3$	—	0,757	0,655	0,582	0,545	0,505	0,468	0,434	0,403
p_H	7,20		7,46		7,68		7,71		
t	1092	1238	1329	1854	2871	4263	5706		
$k \cdot 10^3$	0,375	0,347	0,329	0,258	0,182	0,138	0,120		
p_H	7,72		7,81		7,82	7,80	7,87		

Die Ergebnisse der Versuchsreihen II und III sind auch in Fig. 1 dargestellt, die Kurven lassen das allmähliche Absinken der *k*-Werte deutlich erkennen, bei allen Versuchen am Kochbrunnen wurden Kurven derselben Art erhalten, Unterschiede bestehen nur im Anfangsverlauf. In Versuchsreihe II, wo die Anfangswerte besonders hoch sind, ist das Wasser gleich bei Versuchsbeginn alkalischer, als in Versuchsreihe III, bei der zwischen Entnahme des Wassers und Versuchsbeginn nur 10 Minuten liegen, so daß das Wasser noch mehr Kohlensäure enthielt, und weniger alkalisch war. Die Versuche lassen also deutlich erkennen, daß die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung für die Stärke des Zersetzungsvermögens von Bedeutung ist.

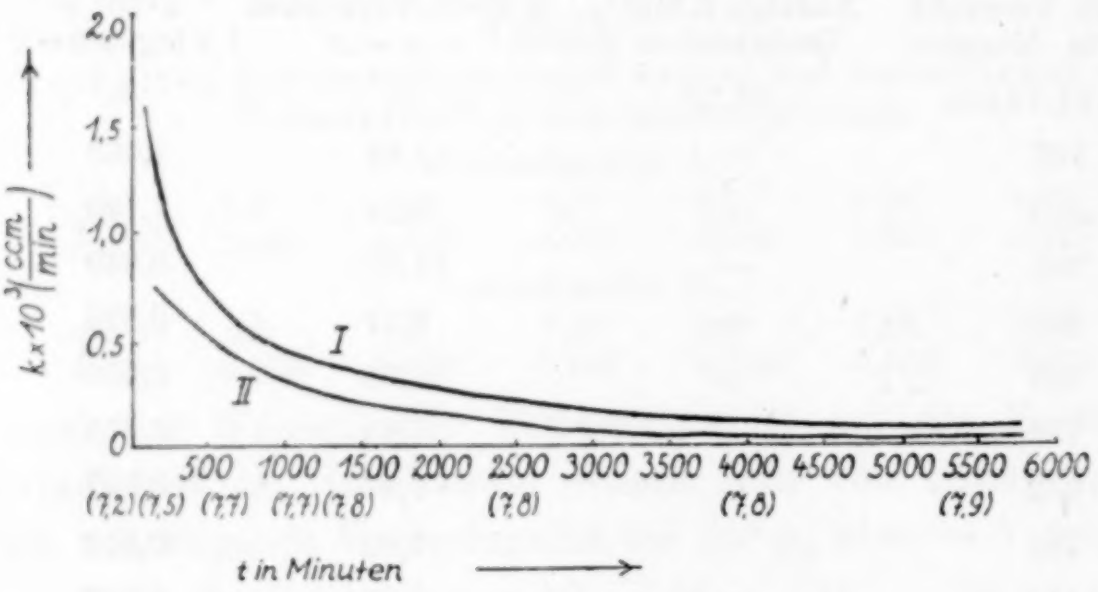


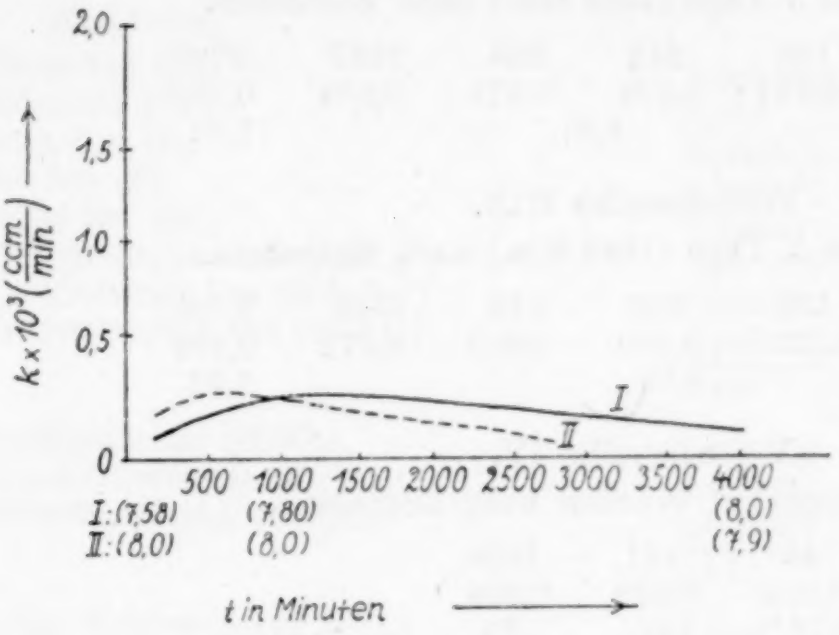
Fig. 1.

Natürlicher Kochbrunnen. Abnahme des Zersetzungsvermögens gegenüber Wasserstoffsuperoxyd (Altern).

Kurve I: Versuchsbeginn 40 Minuten nach Entnahme (Tab. 2, Versuchsreihe II).
Kurve II: Versuchsbeginn 10 Minuten nach Entnahme (Tab. 2, Versuchsreihe III).
Die eingeklammerten Zahlen geben die jeweils gemessenen p_H-Werte an.

Weitere Versuchsreihen sind in Tabelle 3 dargestellt; sie veranschaulichen das Abklingen der katalytischen Wirkung, also das Altern des Kochbrunnens noch deutlicher. Hier wurden zwei verschiedene Proben parallel untersucht. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß zwei am 17. März entnommene Kochbrunnenproben einmal alsbald nach der Entnahme einem Dauerversuch unterzogen wurden, und daß dann dieselben Proben, nachdem sie unverändert im Laboratorium gestanden hatten, erst nach Ablauf von zwei bzw. fünf Tagen mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt und auf ihre Wirksamkeit untersucht wurden. Die Zahlen der Versuchsreihen II und III in Tabelle 3 zeigen, daß das katalytische Zer-

setzungsvermögen während des zwei bzw. fünf Tage langen Stehens abgenommen hatte, so daß schon die Anfangswerte für $k \cdot 10^3$ recht niedrige waren. Zu beachten ist aber, daß in beiden Fällen die $k \cdot 10^3$-Werte anfangs ein deutliches Steigen zeigen. Der Versuch wurde dann nochmals nach 6 Wochen fortgesetzt, wobei die Wirkung des Kochbrunnens nicht mehr über die des destillierten Wassers hinausging. Aus den Kurven (Fig. 2) ist das Verhältnis der Abnahme des Wasserstoffsuperoxydzersetzungsvermögens des natürlichen Kochbrunnens mit der Zeit, besonders beim Vergleich mit den Kurven in Fig. 1, deutlich zu ersehen.



Natürlicher Kochbrunnen. Zersetzungsvermögen gegenüber Wasserstoffsuperoxyd.

Kurve I: 2 Tage nach Entnahme untersucht. (Tab. 3, Vers. IIa.)

Kurve II: 5 Tage nach Entnahme untersucht. (Tab. 3, Vers. IIIa.)

Fig. 2.

Tabelle 3.

Versuche mit 2 verschiedenen Kochbrunnenproben.

Versuchsreihe Ia.

Entnahme der Proben am 17. März 1926, 9.05 Uhr vormittags.

Versuchsbeginn 10.01 Uhr vormittags.

t	0	191	315	1450	1739	2863	3183	4239
$k \cdot 10^3$	—	0,999	0,944	0,478	0,428	0,292	0,267	0,211
p_H	7,14	7,61	7,95	7,90		7,85	—	7,85

t	7119	8581	10015	11467
$k \cdot 10^3$	0,134	0,113	0,100	0,043
p_H	7,91	7,90	—	7,87

Versuchsreihe Ib.

Entnahme der Proben am 17. März 1926, 9.45 Uhr vormittags.

Versuchsbeginn 10.45 Uhr vormittags.

t	0	190	287	1417	1704	2827	3146	4202
$k \cdot 10^3$	—	1,155	1,054	0,459	0,399	0,261	0,236	0,182
p_H	7,11	7,68	7,80	7,81		7,83	—	7,76

t	7083	8544	9999	11432
$k \cdot 10^3$	0,113	0,096	0,085	0,077
p_H	7,87	7,84	7,83	7,83

Versuchsreihe IIa.

Versuchsbeginn 2 Tage (2926 Min.) nach Entnahme.

t	0	194	303	1355	4236
$k \cdot 10^3$	—	0,127	0,216	0,304	0,138
p_H	7,44	7,67		7,85	7,96

Versuchsreihe IIb.

Versuchsbeginn 2 Tage (2976 Min.) nach Entnahme.

t	0	163	304	1354	4236
$k \cdot 10^3$	—	0,110	0,206	0,328	0,142
p_H	7,58	7,77		7,80	7,95

Versuchsreihe IIIa.

Versuchsbeginn 5 Tage (7262 Min.) nach Entnahme.

t	0	136	248	324	1347	2790
$k \cdot 10^3$	—	0,199	0,299	0,311	0,169	0,107
p_H	8,04		8,07			7,92

Versuchsreihe IIIb.

Versuchsbeginn 5 Tage (7235 Min.) nach Entnahme.

t	0	132	248	319	1344	2786
$k \cdot 10^3$	—	0,202	0,300	0,310	0,172	0,106
p_H	7,92		8,15			7,93

Versuchsreihe IV.

Versuchsbeginn 6 Wochen nach Entnahme.

t	0	86	161	1204
$k \cdot 10^3$	—	0,011	0,022	0,026
p_H	6,70	6,78[1])	7,00	7,23

Die bisher angeführten Versuche ergeben also, 1. daß sich auch beim Kochbrunnen das Altern des Mineralwassers an der Abnahme seines Vermögens, Wasserstoffsuperoxyd katalytisch zu zersetzen, deutlich nachweisen läßt, 2. aber, daß beim gealterten Kochbrunnen nach Zugabe von Wasserstoffsuperoxydlösung zunächst wieder ein gewisses Wachsen des Zersetzungsvermögens eintritt. Zur Klärung der grundsätzlichen Frage, ob die beobachteten Alterserscheinungen nur bei einem natürlichen Mineralwasser vorkommen, und der sich aus den vorhergehenden Betrachtungen ergebenden Einzelfragen nach dem Reaktionsmechanismus wurden verschiedene Versuche an künstlich hergestellten Kochbrunnenlösungen ausgeführt. Den Ausgangspunkt für diese Versuche bildeten die Ergebnisse der letzten ausführlichen Untersuchung des Kochbrunnens, die, im Jahre 1904 von E. Hintz und L. Grünhut im Laboratorium Fresenius ausgeführt, nachstehende Ionentabelle ergeben hatte.

---

[1]) Hier erfolgte Zusatz von 3 Tropfen Natriumcarbonat.

Zusammensetzung des Wiesbadener Kochbrunnens.

In 1 kg des Mineralwassers sind enthalten:

Kationen.	Gramm	Milli-Mol	Milli-Val
Kalium-Ion ($K^{\cdot}$)	0,09654	2,466	2,466
Natrium-Ion ($Na^{\cdot}$)	2,692	116,8	116,8
Lithium-Ion ($Li^{\cdot}$)	0,003758	0,5345	0,5345
Ammonium-Ion ($NH_4^{\cdot}$)	0,006304	0,3488	0,3488
Calcium-Ion ($Ca^{\cdot\cdot}$)	0,3462	8,635	17,27
Strontium-Ion ($Sr^{\cdot\cdot}$)	0,01248	0,1425	0,2850
Barium-Ion ($Ba^{\cdot\cdot}$)	0,000668	0,0049	0,0097
Magnesium-Ion ($Mg^{\cdot\cdot}$)	0,04984	2,046	4,092
Ferro-Ion ($Fe^{\cdot\cdot}$)	0,003317	0,0593	0,1187
Mangano-Ion ($Mn^{\cdot\cdot}$)	0,000583	0,0106	0,0212
			141,9
Anionen.			
Nitrat-Ion (NO_3')	0,001824	0,0294	0,0294
Chlor-Ion (Cl')	4,656	131,3	131,3
Brom-Ion (Br')	0,003374	0,0422	0,0422
Jod-Ion (J')	0,000017	0,0001	0,0001
Sulfat-Ion (SO_4'')	0,06243	0,6499	1,300
Hydrophosphat-Ion (HPO_4'')	0,000026	0,0003	0,0005
Hydroarsenat-Ion ($HAsO_4''$)	0,000168	0,0012	0,0024
Hydrocarbonat-Ion (HCO_3')	0,562	9,21	9,21
	8,498	272,3	141,9
Borsäure(meta) (HBO_2)	0,003428	0,0779	
Kieselsäure(meta) (H_2SiO_3)	0,08567	1,093	
Titansäure(meta) (H_2TiO_3)	0,000007	0,0001	
	8,587	273,5	
Freies Kohlendioxyd (CO_2)	0,309	7,02	
	8,896	280,5	

Überblickt man die Zusammensetzung des Kochbrunnens, so erscheint es von vornherein wahrscheinlich, daß die Ferro- und Mangano-Ionen für sich oder in bestimmten Verbindungen Träger des katalytischen Zersetzungsvermögens sind, da ihre katalytischen Wirkungen gegenüber Wasserstoffsuperoxyd längst bekannt sind. Wir arbeiteten deshalb zunächst mit Lösungen von Mangan(2)-sulfat und Eisen(2)sulfat, in denen Mangano- und Ferro-Ionen in derselben Konzentration, wie im Kochbrunnen selbst vorhanden waren. Beide Salze werden im destillierten Wasser teilweise hydrolytisch zerlegt, ihre Lösungen haben daher etwas niedrigere p_H-Werte als das von uns benutzte destillierte Wasser, in dem wir durchschnittlich $p_H = 5{,}3$, niemals aber unter 5,00 fanden. Demgegenüber zeigte die Mangan(2)sulfatlösung (0,0675 g in 1 Liter) ein p_H von rund 4,30, die Eisen(2)sulfatlösung (0,3825 g in 1 Liter $p_H = 3{,}70 — 3{,}80$). Die Wirkung der wäßrigen Manganlösung überstieg die von gewöhnlichem destilliertem Wasser nicht. In den unmittelbar nach der Herstellung untersuchten Mangansulfatlösungen

stiegen die Werte für $k \cdot 10^3$ niemals über 0,049, in 4 Tagen alten Lösungen nicht über 0,016. Die Ergebnisse weiterer Versuche, in denen das destillierte Wasser mit Kohlensäure gesättigt und nach und nach durch Zusatz einiger Tropfen n/10-Natronlauge alkalisch gemacht wurde, sowie von Versuchen, in denen in gleicher Weise ohne Sättigen mit Kohlendioxyd verfahren wurde, sind in Tabelle 4 enthalten.

Tabelle 4.

Versuche mit Mangansulfatlösungen.

Die Lösungen enthielten 0,00058 g Mangan in 1 Liter.

Versuchsreihe Ia.

t	0	66	—	149	0[1])	41	—	110
$k \cdot 10^3$	—	0,028	—	17,20[2])	—	3,984	—	22,85[2])
p_H	4,30	4,30	7,54[3])	7,57	6,56	6,53	7,50[3])	7,46

Versuchsreihe Ib.

t	0	63	—	140	0[1])	41	—	109
$k \cdot 10^3$	—	0,016	—	6,08	—	3,05	—	22,85[2])
p_H	4,30	4,30	7,40[3])	7,37	6,56	6,50	7,51[3])	7,46

Versuchsreihe IIa.

Die Lösungen IIa und IIb wurden vor Zusatz des H_2O_2 mit CO_2 gesättigt.

t	0	87	248	312	1410	0[1])	203	266
$k \cdot 10^3$	—	0,07	0,27	0,38	1,81	—	1,23	2,25
p_H	6,0	6,0[3])	6,7[3])	7,29[3])	7,30	7,38	7,36[3])	7,61

Versuchsreihe IIb.

t	0	84	241	307	1402	0[1])	203	265
$k \cdot 10^3$	—	0,06	0,28	0,39	1,81	—	1,68	2,34
p_H	6,0	6,0[3])	6,7[3])	7,2[3])	7,45	7,38	7,36[3])	7,64

Die Tabelle läßt zunächst erkennen, daß bei den parallelen Versuchsreihen stets gut übereinstimmende Ergebnisse erhalten wurden. Weiter zeigt sie, daß die Wasserstoffsuperoxyd zersetzende Wirkung des Mangans sehr erheblich wird, sobald die Lösungen alkalisch werden. (Vgl. auch Fig. 3.)

In der Versuchsreihe II, bei der die Lösung ebenso wie im Kochbrunnen selbst mit Kohlensäure gesättigt war, ist der Anstieg längst nicht so stark, die Werte für $k \cdot 10^3$ bei p_H = rund 7,5 sind von derselben Größenordnung wie die Anfangswerte beim Kochbrunnen. Die Versuche lassen also deutlich erkennen, daß ein wesentlicher Teil der katalytischen Wirkung des Kochbrunnens auf

---

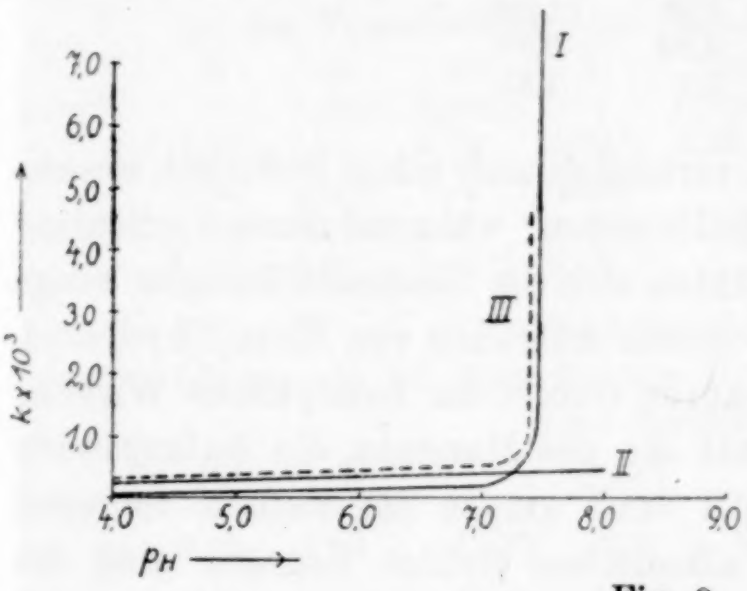
[1]) Zur Versuchslösung bei Reihe I wurden nochmals 50, bei Reihe II nochmals 20 cm³ H_2O_2 gegeben.

[2]) Die Konstanten wurden errechnet unter der Annahme, daß noch 0,05 cm³ $KMnO_4$-Lösung verbraucht werden, tatsächlich war $a - x = 0$.

[3]) Es wurde n/10-Natronlauge zugesetzt.

die Gegenwart von Mangano-Ion in der mit Kohlensäure gesättigten Lösung bzw. auch von Mangancarbonaten zurückzuführen ist.

Der Unterschied zwischen dem Verhalten der carbonatfreien und der carbonathaltigen Mangansulfatlösungen dürfte sich dadurch erklären, daß der Übergang zu höheren Oxydationsstufen des Mangans in alkalischer Lösung in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd bei Abwesenheit von Kohlensäure leichter stattfindet. In den kohlensäurefreien Lösungen konnten wir bei fortschreitendem Zusatz von Alkali häufig eine schwache Violettfärbung erkennen, die in kohlensäurehaltigen Lösungen nie eintrat. Die katalytischen Wirkungen



Kurve I: $MnSO_4$-Lösung. Die Werte aus Tabelle 4. Scharfes Anwachsen nach Überschreiten von $p_H = 7{,}0$.

Kurve II: $FeSO_4$-Lösung. Die Werte aus Tabelle 5. Die Kurve zeigt nur schwaches Anwachsen im alkal. Gebiet, dagegen im stark sauren Gebiet schon katal. Wirkung.

Kurve III ---: $FeSO_4 + MnSO_4$-Lösung (Tab. 6 u. 7). Die Kurve entspricht der Summe der Kurven der einzeln wirkenden Lösungen.

Fig. 3.

Der Einfluß des p_H auf die katal. Wirkung bei Mn- und Fe-Lösung in Kochbrunnenkonzentration.

derartiger alkalischer Manganlösungen sind besonders eingehend von Marck[1]) untersucht, dessen Befunde durchaus im Einklang mit den unsrigen stehen.

Unsere Versuche mit dem Eisengehalt des Kochbrunnens entsprechenden Eisen(2)sulfatlösungen ergaben bei dem p_H der Lösungen (3,7—3,8) für $k \cdot 10^3$ Werte, die zwischen 0,1 und 0,21 lagen, also immerhin wesentlich höher waren, als diejenigen, die bei entsprechend sauren Manganosulfatlösungen erhalten wurden. Das Eisen hat dementsprechend im sauren Gebiet ein katalytisches Zersetzungsvermögen, das etwa $^1/_8$—$^1/_{10}$ des im Kochbrunnen gefundenen beträgt.

Weitere Versuche wurden mit wechselnder Wasserstoffionenkonzentration und zum Teil in mit Kohlendioxyd gesättigten Lösungen ausgeführt. In Tabelle 5 sind jeweils die Zahlen je einer Versuchsreihe angegeben; von der Wiedergabe der Parallelversuche, die durch-

[1]) Marck, Dissertation, Heidelberg 1907; Bredig und Marck, Van Bemmelen. Gedenkboek 1910, S. 342.

aus dieselben Werte lieferten, wurde aus Gründen der Raumersparnis abgesehen.

Tabelle 5.

Versuche mit Eisen(2)sulfatlösungen.

Die Lösungen enthielten 0,00332 g Eisen in 1 Liter.

Versuchsreihe Ia.

t	0	60	—	138	—	236	—	296
$k \cdot 10^3$	—	0,29	—	0,27	—	0,39	—	0,46
p_H	3,80	3,80	6,45 [1])	6,40	7,20 [1])	7,02	7,56 [1])	7,45

Versuchsreihe IIa.

Die Lösung wurde vor Zusatz des H_2O_2 mit CO_2 gesättigt.

t	0	97	292	358	1452
$k \cdot 10^3$	—	0,08	0,24	0,29	0,36
p_H	6,0	6,0 [1]) [2])	6,5 [1])	7,4	7,35

Die Eisen(2)sulfatlösungen verhielten sich schon äußerlich wesentlich anders, als die Mangansulfatlösungen; während diese wochenlang unverändert haltbar waren, trübten sich die Eisensalzlösungen einige Stunden nach der Herstellung durch Ausfallen von Eisen(3)hydroxyd. Wie bereits erwähnt, war im sauren Gebiet die katalytische Wirkung des Eisens erheblich stärker als die des Mangans, die Anfangswerte für $k \cdot 10^3$ lagen bei etwa 0,21 und gingen im Verlauf von etwa 2 Tagen auf 0,1 zurück. Im alkalischen Gebiet dagegen ging das Anwachsen des $k \cdot 10^3$-Wertes nur ganz langsam vor sich, so daß der höchste erreichte Wert bei $p_H = 7{,}6$ nur 0,46 betrug (vgl. Fig. 3). In den Untersuchungslösungen war stets ein mehr oder weniger großer Teil des Eisens ausgefallen.

Tabelle 6 gibt dann die Versuchsergebnisse wieder, die wir in Lösungen, die Eisen und Mangan in der Konzentration des Kochbrunnens enthielten, fanden. Dieselben bestätigen durchaus die bei den einzelnen Salzen erhaltenen Ergebnisse.

Wir teilen wieder nur jeweils eine Versuchsreihe mit. In Versuchsreihe I sind Zahlen wiedergegegeben, die unmittelbar nach Herstellung der Lösung erhalten wurden. Die Werte für $k \cdot 10^3$ zeigen ein langsames Absinken auf den Wert des destillierten Wassers. Spätere in der Tabelle nicht enthaltene Versuche, die 21 Stunden bzw. 7 Tage nach Herstellung der Lösung vorgenommen wurden, ergaben durchaus dasselbe Verhalten, obwohl diese Lösungen trübe waren, bzw. nach 7 Tagen bereits einen geringen Niederschlag enthielten.

---

[1]) Zusatz einiger Tropfen n/10-Natronlauge.

[2]) In der Lösung war ein Niederschlag bemerkbar.

Tabelle 6.

Versuche mit Eisen- und Mangansulfatlösungen.

Die Lösungen enthielten 0,00058 g Mangan und 0,00332 g Eisen in 1 Liter.

Versuchsreihe I.

Versuchsbeginn unmittelbar nach Herstellung der Lösung.
p_H der Versuchslösung vor Zugabe der H_2O_2-Lösung 5,43.

t	0	110	187	1246	1569	2704	9893	11338
$k \cdot 10^3$	—	0,224	0,210	0,144	0,135	0,124	0,070	0,067
p_H	3,80	3,79	3,77[1])	3,80	3,79	3,79	3,80	3,80

Versuchsreihe II.

Versuchsbeginn unmittelbar nach Herstellung der Lösung.
p_H der Versuchslösung vor Zugabe der H_2O_2-Lösung 5,43.

t	0	43	116	—	191	—	1242	1376	—
$k \cdot 10^3$	—	0,580	0,272	—	0,225	—	0,118	0,115	—
p_H	3,74	3,65	3,64	4,50[2])	4,50	5,65[2])	5,65	5,72	6,75[2])
t	1450	1585	—	2691					
$k \cdot 10^3$	0,127	0,161	—	0,128					
p_H	6,70	6,60	7,41[2])	6,40					

Versuchsreihe III.

Dieselbe Lösung wie bei Versuchsreihe II, Versuchsbeginn 21 Stunden nach ihrer Herstellung.

t	0	46	—	113	184	—	255	315
$k \cdot 10^3$	—	0,397	—	0,272	0,223	—	0,290	0,327
p_H	3,70	3,70	6,20[2])	6,05	6,04	6,79[2])	6,70	6,67
t	1432	—	1550	1599				
$k \cdot 10^3$	0,315	—	0,602	0,770				
p_H	6,25	7,34[2])	6,97	6,74				

Versuchsreihe IV.

Dieselbe Lösung wie bei Versuchsreihe II. Versuchsbeginn 48 Stunden nach ihrer Herstellung, die Lösung war trübe, zeigte aber keinen Niederschlag.

	0	79	—	125	153	2727
$k \cdot 10^3$	—	0,345	—	1,54	2,04	0,766
p_H	3,70	3,70	7,29[2])	7,04	7,01	6,45

Die Versuchsreihen II, III und IV zeigen die Ergebnisse bei wechselnder Wasserstoffionenkonzentration, sie lassen deutlich erkennen, daß man ein Ansteigen des Zersetzungsvermögens auch in älteren Lösungen erreichen kann, sobald man ins alkalische Gebiet kommt, wo die Manganwirkung beginnt. Weitere nicht mitgeteilte Versuche, die nach 96 bzw. 120 Stunden vorgenommen wurden, ergaben bei p_H-Werten von 8,5 bzw. 9,7 noch Werte für $k \cdot 10^3$ von 2,7 bzw. 6. Die in diesen Versuchen gewählten p_H-Werte sind allerdings höher, wie beim natürlichen Kochbrunnen, wo auch nach langem Stehen p_H nicht über etwa 8,0 steigt.

[1]) In der Lösung fiel ein Niederschlag aus.

[2]) Zusatz von n/10-Natronlauge.

Eine noch weitergehende Annäherung an die Verhältnisse beim Kochbrunnen zeigen die Versuche mit Eisen- und Mangansalzlösungen, in die Kohlendioxyd eingeleitet war, so daß die Salze als Carbonate bzw. Bicarbonate vorlagen.

Tabelle 7, Versuchsreihe I zeigt, daß bei einfacher Zugabe von Natriumcarbonat, wodurch p_H-Werte von rund 9,3 erreicht wurden, die in alkalischen, Mangan enthaltenden Lösungen zu erwartende starke Zersetzung eintritt. Wird durch Stehen an der Luft oder durch künstliches Einleiten Kohlendioxyd aufgenommen, so geht die Wirkung entsprechend der Abnahme des p_H zurück. Ein Vergleich der Parallelversuche a und b in den Versuchsreihen II und III Tabelle 7, bei denen die an sich ganz gleich behandelten Lösungen zufällig verschiedenes p_H hatten, läßt erkennen, wie stark das Zersetzungsvermögen vom p_H der Lösung abhängt.

Noch deutlicher geht das aus Versuchsreihe IV, Tabelle 7 hervor. Die verwandten Lösungen wurden in alkalischem Zustand eine Stunde erwärmt, wobei einmal (a) Kohlendioxyd eingeleitet wurde, das andere Mal (b) nicht. Während Versuchsreihe IVb die starke Wirkung reiner alkalischer Mangansulfatlösungen und rasches Altern zeigt, gibt Versuchsreihe IVa, bei der in der Lösung Bicarbonate vorhanden waren, das Verhalten schwach saurer Eisen- und Mangan enthaltender Lösungen wieder. Zunächst tritt in noch saurem Gebiet ein langsames Abfallen ein, die erhaltenen Werte für $k \cdot 10^3$ entsprechen durchaus den in nur Eisen enthaltenden Lösungen gefundenen. Beim längeren Stehen, am Schluß des Versuchs zwischen $t = 311$ und $t = 1319$ Minuten ist dann so viel Kohlensäure entwichen, daß $p_H = 7{,}5$ wird, und die Manganwirkung deutlich zur Geltung kommt.

Weitere Versuche (Va und b) wurden so vorgenommen, daß die Lösungen nach derselben Vorbehandlung wie bei Versuchsreihe IV noch zwei Tage im Thermostaten stehen blieben und dann erst zum Versuch benutzt wurden. Die Lösung b, in die nur ganz wenig Kohlensäure eingeleitet worden war, zeigt ein langsames Altern, während bei der Lösung a noch eine schwache Zunahme bemerkbar ist.

Als Ergebnis der Versuche mit Eisen- und Mangansalzlösungen ist festzustellen, daß man bei geeigneter Wahl des p_H in beide Salze allein oder neben Kohlendioxyd enthaltenden Lösungen Werte für die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffsuperoxyds erhalten kann, die den am Kochbrunnen beobachteten

Tabelle 7.

Versuche mit Eisen- und Mangansulfatlösungen derselben Konzentration, wie in Tabelle 6 bei Gegenwart von Carbonaten und Kohlensäure.

Versuchsreihe I.

Die Lösung wurde durch Zusatz von Natriumcarbonat alkalisch gemacht. Versuchsbeginn unmittelbar nach Herstellung der Lösung.

t	0	52	135	217
$k \cdot 10^3$	—	4,02	7,15	11,67 [2])
p_H	9,25	9,45	9,48	9,54

Versuchsreihe II.

Versuch mit derselben Lösung 24 Stunden nach ihrer Herstellung.

	Versuch a.					Versuch b.				
t	0	70	219	279	1300	0	66	210	268	1288
$k \cdot 10^3$	—	0,691	1,21	1,35	1,94	—	2,50	5,58	5,92	1,96 [2])
p_H	7,15	7,00	6,97	6,98	6,97	7,39	7,27	7,31	7,30	7,30

Versuchsreihe III.

In eine wie in den vorhergehenden Versuchsreihen hergestellten Lösung wurde in der Kälte CO_2 eingeleitet und dann Natriumcarbonatlösung zugegeben.

	Lösung a.				Lösung b.				
t	0	68	163	268	0	66	161	244	305
$k \cdot 10^3$	—	2,42	4,03	6,98	—	0,21	0,74	2,58	3,67
p_H	7,35	7,45	7,42	7,52	6,75	6,73 [1])	7,11 [1])	7,38	7,50

Versuchsreihe IV.

Beide Lösungen wurden mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht und dann 1 Stunde erhitzt. Bei Versuch a wurde während des Erhitzens CO_2 eingeleitet, so daß sich Bicarbonate bildeten.

Versuch a.

t	0	53	124	215	311	1319
$k \cdot 10^3$	—	0,349	0,261	0,204	0,186	1,53
p_H	6,30	6,53	6,70	6,84	6,95	7,50

Versuch b.

t	0	51	123	213	328	1325
$k \cdot 10^3$	—	9,93	6,41	4,36	3,51	1,87 [2])
p_H	7,30	7,34	7,30	7,33	7,38	7,36

Versuchsreihe V.

Zwei Lösungen derselben Konzentration wurden mit Natriumcarbonat versetzt; in beide wurde kurz CO_2 eingeleitet. Dann wurde bei Versuch a noch eine Stunde CO_2 eingeleitet und so viel Natriumcarbonat zugegeben, daß p_H größer als 7 war. Beide Versuche wurden zwei Tage bei 37° im Thermostaten aufbewahrt, dann mit H_2O_2 versetzt und sogleich untersucht.

Versuch a.

t	0	92	145	227	282	382	0 [3])	100	223
$k \cdot 10^3$	—	2,92	3,18	3,32	3,47	3,53	—	2,69	3,15
p_H	7,43	7,50	7,50	7,50	7,50	7,50	7,48	7,66	7,60

Versuch b.

t	0	76	126	208	263	363	0 [3])	109	227
$k \cdot 10^3$	—	3,62	3,61	3,54	3,94	2,91	—	0,82	0,82
p_H	6,96	7,60 [2])	7,56	7,56	7,56	7,56	6,86	7,20	7,10

[1]) Zusatz von 1 Tropfen Na_2CO_3-Lösung.

[2]) Die Konstanten wurden errechnet unter der Annahme, daß noch 0,05 cm³ $KMnO_4$-Lösung verbraucht wurden, tatsächlich war $a - x = 0$.

[3]) Nochmaliger Zusatz von 50 cm³ H_2O_2.

der Größenordnung nach entsprechen und durchaus ähnliche Alterungserscheinungen zeigen. Auch das für den Kochbrunnen charakteristische anfängliche Wachsen der Zersetzungsgeschwindigkeit ließ sich an den künstlichen Lösungen nachweisen und auf das auch durch die Veränderung des p_H zum Ausdruck kommende Entweichen von Kohlendioxyd und den damit bedingten Zerfall von Bicarbonaten zurückführen.

Es muß demnach das Verhalten des Kochbrunnens gegenüber Wasserstoffsuperoxydlösungen in erster Linie auf seinen Gehalt an Mangan- und Eisensalzen zurückgeführt werden im Zusammenwirken

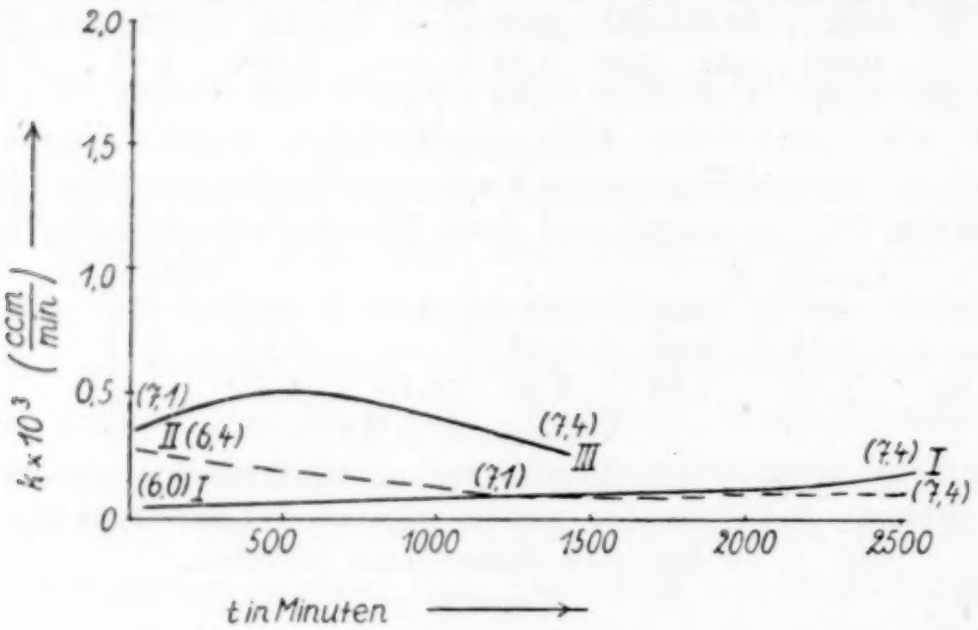


Fig. 4.

Künstlicher Kochbrunnen. Kurve I: Völliger Salzgehalt ohne Fe und Mn. p_H steigt langsam vom sauren ins schwach alkalische Gebiet. (Tabelle 8, Versuchsreihe III b). Kurve II: Lösung (ohne Mn und Fe) wurde vor der Untersuchung erhitzt; im Anfang ist die Untersuchungslösung noch sauer, steigt langsam ins alkalische Gebiet. Kurve fällt! (Tabelle 8, Versuchsreihe IIIa.) Kurve III: Lösung (ohne Fe und Mn) wurde stark erhitzt und über Nacht in Thermostaten gestellt. Vor Versuchsbeginn war p_H 7,1 erreicht. Kurve steigt kurz und fällt dann. Die eingeklammerten Zahlen sind die p_H-Werte.

mit der jeweiligen Wasserstoffionenkonzentration. Diese nimmt beim Stehen des Kochbrunnens infolge des Entweichens von Kohlendioxyd ab (die p_H-Werte wachsen) und begünstigt so namentlich die Wirkung des Mangans. Gleichzeitig findet aber beim Stehen auch eine allmähliche Ausflockung des Mangans und Eisens statt. (Vgl. auch Fig. 3).

Um diese Ergebnisse weiter zu erhärten, gingen wir dazu über, einen vollständigen künstlichen Kochbrunnen herzustellen und erhielten drei Gruppen von Versuchsergebnissen. So lange in den Lösungen sämtliche Bicarbonate fehlten, also nur die Chloride, Sulfate und Phosphate enthaltende Lösung vorlag, gingen die $k \cdot 10^3$-Werte nicht über die des destillierten Wassers hinaus.

(Tabelle 8, Versuchsreihe Ia und b und IIa und b). In Lösungen, die sämtliche Bestandteile des Kochbrunnens außer Eisen und Mangan enthielten, wurden für $k \cdot 10^3$-Werte von der Größenordnung 0,2 erhalten (Fig. 4) [Tabelle 8, Versuchsreihe III]. Wurde dann den Lösungen auch Eisen und Mangan zugesetzt, so erhielten wir Werte, die den beim Kochbrunnen beobachteten entsprachen. (Tabelle 8, Versuchsreihe IV und V).

Tabelle 8.

Versuche mit künstlichem Kochbrunnen.

Versuchsreihe I.

Die Ausgangslösung entsprach in ihrer Zusammensetzung der Analyse des Kochbrunnens, nur die als Bicarbonate vorhandenen Teile der Erdalkalien, sowie Al, Fe, Mn fehlten.

Die Lösungen waren auf 40° erwärmt und standen vor Zusatz der H_2O_2-Lösung einige Zeit im Thermostaten. Bei Versuch b wurde vor Versuchsbeginn einige Zeit Kohlensäure eingeleitet.

Versuch a.

t	0	88	176	270	1339
$k \cdot 10^3$	—	0,028	0,019	0,034	0,029
p_H	6,1	6,1[1])	6,1[2])	6,1	6,1

Versuch b.

t	0	84	175	266	1356
$k \cdot 10^3$	—	0,023	0,017	0,017	0,016
p_H	6,1	6,1	6,1[3])	6,1	6,1

Versuchsreihe II.

Ausgangslösung, wie bei Versuch I, nur wurde nach und nach alkalisch gemacht.

Versuch a.

t	0	112	190	269	346	1434	1503	1594
$k \cdot 10^3$	—	0,064	0,061	0,063	0,071	0,103	0,111	0,126
p_H	6,48	7,12[4])	6,98	7,05[4])	—	6,70	7,54[4])	7,45

Versuch b.

t	0	123	183	1286
$k \cdot 10^3$	—	0,050	0,037	0,048
p_H	7,42	7,36	7,27	6,45

Versuchsreihe III.

Die Ausgangslösung entsprach in ihrer Zusammensetzung der Analyse des Kochbrunnens, nur Eisen und Mangan fehlten. Bei a wurde vor Beginn des Versuchs 2 Minuten unter Einleiten von CO_2 auf 80—90° erwärmt, dann sofort mit dem Versuch begonnen. Bei b fand CO_2-Einleiten statt.

Versuch a.

t	0	32	1071	1176	1245	1315	1413	2489
$k \cdot 10^3$	—	0,294	0,221	0,219	0,220	0,217	0,218	0,180
p_H	6,36	6,40	7,20	7,30	7,35	7,43	7,40	7,40

Versuch b.

t	0	39	1123	1206	1274	1347	1443	2513
$k \cdot 10^3$	—	0,061	0,170	0,172	0,169	0,170	0,172	0,220
p_H	6,1	6,1	7,04	7,11	7,20	7,30	7,36	7,43

[1]) Zusatz der berechneten Menge SiO_2 als Na_2SiO_3. [2]) Zusatz der berechneten Menge $Ba(HCO_3)_2$. [3]) Zusatz der berechneten Menge TiO_2. [4]) Zusatz einiger Tropfen n/10-NaON.

Tabelle 8 (Fortsetzung).

Versuchsreihe IV.

Die Ausgangslösung entsprach völlig der Zusammensetzung des Kochbrunnens, vor Zusatz des Wasserstoffsuperoxyds wurde die Lösung unter Einleiten von Kohlensäure auf 90° erhitzt, und dann kurze Zeit geschüttelt, wodurch ein p_H-Wert von 7,3 erreicht wurde. Die Lösung war gelblich, klar und zeigte keinen Niederschlag.

t	0	54	142	200	1279	1348
$k \cdot 10^3$	—	3,95	2,74	2,36	1,20	1,17
p_H	7,31	7,37	7,40	7,40	7,40	7,40

Versuchsreihe V.

Ausgangslösung wie bei Versuchsreihe IV, die Lösung wurde unter Einleiten von CO_2 40 Minuten erwärmt und dann einige Zeit zum Abkühlen stehen gelassen. Sie war klar und gelblich und zeigte keinen Niederschlag.

Versuch a.

t	0	56	135	211	288	1378
$k \cdot 10^3$	—	0,25	0,23	0,21	0,21	0,40
p_H	6,1	6,16	6,28	6,38	—	7,34

Versuch b.

Die Lösung wurde unter CO_2-Einheiten 45 Minuten lang erhitzt, dann weiter 15 Minuten lang ohne Einleiten von CO_2. Sie enthielt einen Niederschlag.

t	0	72	149	221	1313
$k \cdot 10^3$	—	0,19	0,20	0,21	0,51
p_H	6,85	6,94	7,07	—	7,35

Eine Betrachtung der Tabellen im einzelnen läßt erkennen, daß die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds von der Gegenwart des Mangans und Eisens einerseits und den p_H-Werten andererseits abhängt. Ob die in Versuchsreihe III gefundenen, über das destillierte Wasser hinausgehenden Werte, die auch bei zahlreichen andern Versuchen unter denselben Bedingungen gefunden wurden, auf die Gegenwart der vorhandenen Bicarbonate als solcher oder auf äußerst geringe Verunreinigungen an Eisen bzw. Mangan, die mit diesen in die Lösung gelangt waren, zurückzuführen sind, lassen wir dahingestellt. Es wurden reine Reagenzien pro anal. verwendet, eine sichere Gewähr für die Abwesenheit auch von Spuren von Eisen und Mangan ist aber natürlich nicht gegeben. Versuchsreihe IIIb zeigt, daß die beobachtete erhöhte Wirkung nur im alkalischen Gebiet eintrat, die Zahlen bei Versuchsreihe IIIa lassen es mindestens als möglich erscheinen, daß doch kleine Eisenmengen zugegen waren.

Zur Entscheidung der uns interessierenden Frage besonders wichtig ist Versuchsreihe IV. Hier wurden für $k \cdot 10^3$ Werte erhalten, die sogar nicht unwesentlich höher waren, als die höchsten am natürlichen Kochbrunnen gefundenen. Der ganze Verlauf des

Versuchs, das Abklingen der Wirkung (vgl. Fig. 5) entspricht dem Verlauf am natürlichen Kochbrunnen. Es scheint uns durch diesen Versuch sicher bewiesen, daß auch das Zersetzungsvermögen des natürlichen Kochbrunnens auf das Zusammenwirken von Eisen, Mangan und p_H-Werten bzw. CO_2-Konzentration zurückzuführen ist. Allerdings können dem Kochbrunnen analoge Verhältnisse nicht durch einfaches Auflösen, sondern nur durch eine richtige Vorbehandlung erreicht werden. Das zeigt deutlich Versuchsreihe Va; hier war bei Versuchsbeginn noch reichlich Kohlendioxyd vorhanden, so daß die Lösung noch sauer war. Erst nach Stehen bis zum folgenden Tage war so viel Kohlendioxyd entwichen, daß die Lösung alkalisch wurde und nun auch ein größeres Zersetzungsvermögen erkennen ließ.

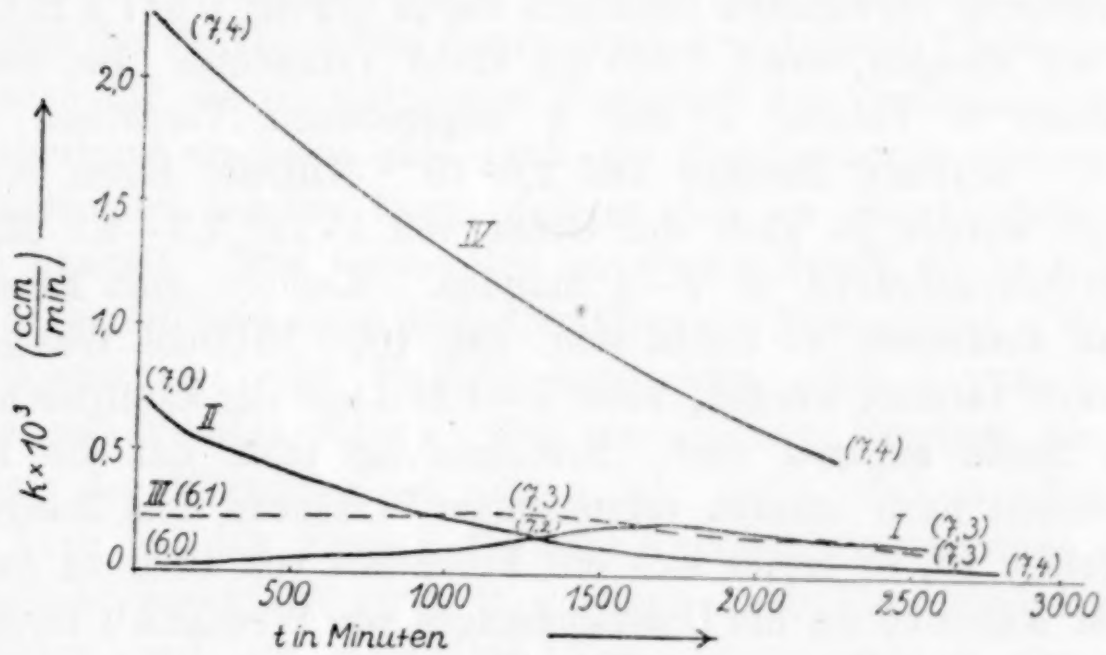


Fig. 5.

Künstlicher Kochbrunnen. Kurve I: Lösung enthält $Mn(HCO_3)_2$ [kein Fe], p_H geht langsam vom sauren ins schwach alkal. Gebiet. Nur schwaches Anwachsen der Kurve. Kurve II: Lösung mit $Mn(HCO_3)_2$ [kein Fe]; nach Erhitzen wird Untersuchung begonnen, wenn alkal. Gebiet erreicht ist. Kurve fällt wie natürlicher Kochbrunnen. Kurve III: ---: Lösung mit $Fe(HCO_3)_2$ [kein Mn]. Die Kurve, die vom sauren Gebiet ins schwach alkalische läuft, bildet fast eine Gerade. Kurve IV: Ausgangslösung entsprach der Zusammensetzung des Kochbrunnens. Die Lösung vor Versuchsbeginn unter Einleiten von CO_2 auf 90° erhitzt und kurze Zeit geschüttelt, wodurch ein p_H-Wert von 7,3 erreicht wurde. (Tabelle 8, Versuchsreihe IV.)

Die eingeklammerten Zahlen an den Kurven sind die p_H-Werte.

Jedenfalls geht aus unseren Versuchen einwandfrei hervor, daß die Träger des katalytischen Zersetzungsvermögens Eisen- und namentlich Mangancarbonate sind, die sich auch künstlich darstellen lassen, und daß es weder notwendig ist, anzunehmen,

daß ihre Bildung nur unter besonderen, in größeren Erdtiefen herrschenden Bedingungen erfolgen kann, noch etwa besondere Strahlungserscheinungen und dergleichen zur Erklärung des katalytischen Wirkungsvermögens heranzuziehen.

Nachdem durch die bisher beschriebenen Versuche die Ursache des Zersetzungsvermögens des Kochbrunnens gegenüber Wasserstoffsuperoxydlösungen hinreichend geklärt erscheint, berichten wir noch über einige Versuche, die zu dem Zweck angestellt wurden, um weiteren Aufschluß über die Art des Katalysators zu erhalten.

Daß es sich überhaupt um eine echte Katalyse handelt, sieht man, wenn man berechnet, wie viel Millimol Wasserstoffsuperoxyd auf 1 Millimol Eisen bzw. Mangan zersetzt wurden. In den zur Untersuchung verwandten Lösungen waren jeweils 0,847 g H_2O_2 und 0,261 mg Mangan, sowie 1,485 mg Eisen vorhanden. Bei den verschiedenen in Tabelle 2 und 3 angegebenen Versuchen waren $4{,}7 \cdot 10^{-3}$ Millimol Mangan und $2{,}6 \cdot 10^{-2}$ Millimol Eisen zugegen. Zersetzt wurden je nach der Größe von $k \cdot 10^3$ 7,9—9,9 Millimol Wasserstoffsuperoxyd in 2—3 Stunden. Rechnet man Eisen und Mangan zusammen, so ergibt sich, daß 1000 Millimol Wasserstoffsuperoxyd zersetzt werden, wenn 3—4 Millimol der katalytisch wirksamen Stoffe zugegen sind. Berücksichtigt man, daß die Hauptwirksamkeit nach unseren vorstehenden Versuchen dem Mangan zuzuschreiben ist, so ergibt sich ein Verhältnis von 1000 zu nur 0,6.

Im Anschluß an die Untersuchungen von WIELAND[1]) versuchten wir die im Kochbrunnen vorhandenen Katalysatoren durch Zusatz reiner Blausäure zu vergiften. Bei Zusatz steigender Mengen von n/50-Blausäurelösung wurde das Zersetzungsvermögen gegenüber Wasserstoffsuperoxyd mehr und mehr gehemmt. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß zu 250 cm³ Kochbrunnen 100 cm³ Wasser bzw. a cm³ der n/50-Blausäurelösung und 100-a cm³ Wasser gegeben wurden, um stets dieselbe Verdünnung zu erhalten. Dann wurde in der üblichen Weise Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 9 enthalten, in der die jeweils nach 300 Minuten gefundenen $k \cdot 10^3$-Werte angegeben sind.

Tabelle 9.

Hemmung der katalytischen Wirkung durch Blausäure.

Auf je 250 cm³ Kochbrunnen wurden zugesetzt cm³ n/50-Blausäurelösung.	0	10	25	50	100
$k \cdot 10^3$ für $t = 300$	0,42	0,36	0,10	0,057	0,035

[1]) *Ann. der Chem.* **445** (1925), 181.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen deutlich, daß die vorhandenen Katalysatoren durch Blausäure vergiftet und schließlich nur noch Werte wie beim destillierten Wasser erhalten werden. Parallelversuche hatten dasselbe Ergebnis.

Einen Einfluß des Lichtes auf die Katalysatoren wie ihn BAUDISCH und WELO beobachtet haben, konnten wir nicht feststellen. Das Zersetzungsvermögen belichteter und unbelichteter Kochbrunnenlösungen war vielmehr bei verschiedenen Versuchen stets von gleicher Größenordnung. In einigen Fällen waren sogar die $k \cdot 10^3$-Werte in den belichteten Lösungen um 10—20% höher wie in unbelichteten. Ein Ausfallen von Niederschlägen in den belichteten Lösungen wurde nur dann beobachtet, wenn dieselben Luft enthielten.

Besondere Aufmerksamkeit widmeten wir schließlich noch der Frage nach der Teilchengröße der katalytisch wirksamen Verbindungen, da es auch für die physiologische Wertung[1]) der Versuchsergebnisse von Bedeutung erscheint, wie groß die Katalysatoren sind und ob damit gerechnet werden kann, daß es sich um resorbierbare Substanzen handelt. Wir verwandten zu diesem Zweck die nach BECHHOLD[2]) hergestellten Eisessigkollodiumfilter von SCHLEICHER u. SCHÜLL unter Benutzung eines Filtrationsapparates nach JANDER[3]) zum Arbeiten mit Membranfiltern. Das wesentlichste Ergebnis der Versuche mit den Ultrafiltern erblicken wir darin, daß in allen Filtraten, auch bei den Filtern, die noch Teilchen zurückhalten, deren Durchmesser wesentlich unter 2 $\mu\mu$ liegt, noch Eisen und Mangan nachweisbar und ein deutliches Zersetzungsvermögen gegenüber Wasserstoffsuperoxyd bemerkbar war. Die Versuche wurden meist so ausgeführt, daß eine Lösung filtriert und eine zweite Vergleichslösung während der Dauer der Filtration mit derselben Saugpumpe verbunden wurde. Beide Lösungen wurden dann in der üblichen Weise auf ihr Wasserstoffsuperoxydzersetzungsvermögen untersucht. Um auch einen etwaigen Einfluß der Luft auszuschalten, arbeiteten wir bei einem Teil der Versuche in einer Stickstoffatmosphäre. Die Ergebnisse einer solchen Versuchsreihe führen wir nachstehend an:

---

[1]) Es sei hier nur kurz bemerkt, daß die von HARPENDER nachgewiesenen besonderen biologischen Eigenschaften des Kochbrunnens in engem Zusammenhang mit den hier untersuchten katalytischen Wirkungen desselben stehen dürften. (Vergl. *Klin. Wochenschrift* 1926, Nr. 49, sowie die demnächst erscheinende ausführliche Mitteilung in dem Biochem. Ztrbl. 1927.

[2]) Vgl. J. HOUBEN, Methoden der organischen Chemie 1 (1925), 494.

[3]) *Z. anal. Chem.* **62** (1923), 395.

Tabelle 10.

Ultrafiltration des Kochbrunnens in Stickstoffatmosphäre.

Versuchsreihe a, filtrierter Kochbrunnen.

Versuchsreihe b, gleichzeitig entnommener, unfiltrierter Kochbrunnen. Der Zusatz des Wasserstoffsuperoxydes zu beiden Lösungen erfolgte 3 Stunden nach der Entnahme derselben, die dazwischen vorgenommene Filtration dauerte 120 Minuten.

Versuch a.

t	0	35	91	209	246
$k \cdot 10^3$	—	0,42	0,99	1,25	1,22
p_H	8,02	8,02	8,23	8,50	8,50

Versuch b.

t	0	31	87	204	240
$k \cdot 10^3$	—	0,52	0,74	0,90	0,87
p_H	7,50	7,50	7,80	8,13	—

Zahlreiche andere Versuche zeigten im Prinzip dasselbe Verhalten, die filtrierten Lösungen hatten meist einen etwas geringeren Anfangswert für $k \cdot 10^3$ als die unfiltrierten, gleichzeitig mit ihnen an die Saugpumpe angeschlossenen Lösungen. In den Filtraten stieg aber dann das Zersetzungsvermögen rascher an und erreichte etwas höhere Werte wie bei den unfiltrierten Lösungen. 3—4 Stunden nach Versuchsbeginn war dann in beiden Lösungen der Höchstwert für $k \cdot 10^3$ erreicht, und es trat nunmehr der durch das Altern bedingte Abfall ein, dessen Anfang in Tabelle 10 noch erkennbar ist. Der Unterschied gegenüber nicht vorbehandeltem Kochbrunnen liegt vor allem daran, daß die Lösungen weitgehender von Kohlensäure befreit waren, und dementsprechend höhere p_H-Werte zeigten. Außerdem kommt aber vielleicht noch in Betracht, daß doch ein gewisses Optimum der Teilchengröße besteht, und daß sich in den Ultrafiltraten aus den zunächst molekulardispers gelösten Eisen- und Manganverbindungen auf dem Übergang zu den schließlich ausfallenden Niederschlägen noch wieder Teilchen dieser besonders wirksamen Größe bilden. Mit Sicherheit lassen sich aber derartige Schlüsse nicht ziehen, da der beobachtete Anstieg des Zersetzungsvermögens auch durch das stärkere Alkalischwerden der Lösungen allein verursacht sein könnte. Für den Einfluß der Teilchengröße spricht immerhin der Umstand, daß zunächst unmittelbar nach der Filtration trotz der Alkalität der Lösungen nur relativ niedrige Zersetzungsgeschwindigkeiten beobachtet wurden.

Zusammenfassung.

1. Die ausgeführten Versuche sollten zur Beantwortung der Frage beitragen, ob das Altern der Mineralwässer eine besondere Eigenschaft der natürlichen Quellen ist, oder ob sich die katalytischen Eigenschaften derselben auch an künstlichen Lösungen reproduzieren lassen.

2. Die beschriebene Versuchsanordnung gestattete es, das Vermögen des Kochbrunnens Wasserstoffsuperoxydlösungen zu zersetzen, ohne wesentliche Beeinflussung durch Nebenreaktionen zu verfolgen.

3. Die untersuchten Kochbrunnenlösungen ließen sämtlich ein gleichartiges Altern, gekennzeichnet durch Abnahme des Zersetzungsvermögens gegenüber Wasserstoffsuperoxyd, erkennen. Beim Stehen der Lösungen nahm das Zersetzungsvermögen dauernd weiter ab, die bei den einzelnen Versuchen erhaltenen Anfangswerte hängen vom p_H der betreffenden Lösung d. h. davon ab, wie viel Kohlensäure schon entwichen ist.

4. Versuche an Mangansulfatlösungen und Eisensulfatlösungen zeigten, daß beide Salze in den im Kochbrunnen vorhandenen Konzentrationen Wasserstoffsuperoxyd zersetzen, das Eisen in saurer und alkalischer Lösung, das Mangan, in mit zunehmendem p_H stark ansteigendem Maße nur in alkalischer Lösung. Enthielten die Lösungen auch Kohlendioxyd, lagen also Carbonate bzw. Bicarbonate vor, so entsprach ihr Zersetzungsvermögen durchaus dem des Kochbrunnens.

5. Versuche mit vollständigem künstlichen Kochbrunnen bestätigten diese Ergebnisse, erst bei Zusatz von Eisen und Mangan und in Gegenwart von Carbonaten wurde dasselbe Zersetzungsvermögen wie im natürlichen Kochbrunnen beobachtet. Durch geeignete Vorbehandlung der Proben (Erwärmen beim Einleiten der Kohlensäure) gelang es die Verhältnisse beim natürlichen Kochbrunnen völlig nachzuahmen.

6. Die katalytisch wirksamen Verbindungen ließen sich durch Blausäure vergiften.

7. Ein Einfluß des Lichtes auf die Katalysatoren konnte nicht beobachtet werden.

8. Versuche mit Ultrafiltern zeigten, daß die Durchmesser der katalytisch wirksamen Stoffe kleiner als 2 $\mu\mu$ sind. In den Ultrafiltraten trat zunächst ein Ansteigen des Zersetzungsvermögens, dann Altern der Lösungen ein.

9. Die beschriebenen Versuche lassen erkennen, daß das Zersetzungsvermögen des Kochbrunnens gegenüber Wasserstoffsuperoxyd auf das Vorhandensein von Eisen- und Mangancarbonaten zurückzuführen ist, sie sprechen nicht dafür, daß ein besonderer Einfluß der tieferen Erdschichten anzunehmen ist, sondern zeigen, daß sich analoge Verhältnisse bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen auch im Laboratorium herstellen lassen.

10. Die nachgewiesenen katalytischen Eigenschaften des Kochbrunnens stehen in engem Zusammenhang mit dem z. Zt. von HARPENDER untersuchten biologischen Wirkungen desselben. Es wird somit ein Weg gezeigt, wie wenigstens einige der besonderen Wirkungen natürlicher frischer Mineralquellen objektiv erfaßt werden können.

Vorstehende Untersuchungen wurden zum Teil mit den Mitteln des Forschungsinstitutes für Bäderkunde und Stoffwechsel der Stadt Wiesbaden ausgeführt.

Wiesbaden, *Chemisches Laboratorium Fresenius.*

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Januar 1927.

Elektrizitätsleitung in Schwermetallsulfiden.

Von C. Tubandt und Max Haedicke.

Die Frage nach der Natur der Elektrizitätsleitung in festen Salzen kann heute im großen ganzen als gelöst betrachtet werden. Die echten Salze sind im allgemeinen auch im festen Zustande Ionenleiter, nur in einigen wenigen Fällen, mit Sicherheit bisher nur bei den Cuprohalogeniden, haben Übergänge zu metallischer Leitung festgestellt werden können.

Weitgehende Unsicherheit in dieser Richtung besteht dagegen noch immer bei den Oxyden, Sulfiden und ähnlichen Verbindungen mit minder ausgesprochenem Salzcharakter. Die seinerzeit namentlich von Königsberger vertretene Anschauung, daß all diese Verbindungen den sogenannten Halbleitern mit Elektronenleitung unterzuordnen seien, hat sich in dieser Verallgemeinerung als nicht zutreffend erwiesen. Wir wissen heute, daß sich auch unter diesen Stoffen reine Ionenleiter finden, ohne dies jedoch, etwa von chemischen Gesichtspunkten aus, für den einzelnen Fall voraussagen zu können. Mit voller Bestimmtheit ist reine Ionenleitung von Tubandt für das Schwefelsilber und das Kupfersulfür in ihrer Hochtemperaturmodifikation nachgewiesen worden, während in der bei niedrigerer Temperatur beständigen Form des Schwefelsilbers (und wahrscheinlich auch des Kupfersulfürs) ein gemischter Leiter gegeben ist, in dem jedoch die elektrolytische Leitung, bei allen Temperaturen stark überwiegend, mit sinkender Temperatur schließlich auch wieder Alleinherrschaft erlangt.[1]) Bei einer ganzen Reihe von anderen Schwermetallsulfiden scheinen nach mancherlei Beobachtungen zum mindesten mehr oder minder deutliche Anzeichen vorhanden, die darauf hindeuten, daß bei ihnen ganz ähnliche Verhältnisse vorliegen könnten. Das gilt in erster Linie für die bei niedriger Temperatur isolierenden, heller gefärbten Sulfide wie ZnS, CdS, Sb_2S_3 (rot) usw., läßt sich nach ihrem in mancher Beziehung dem des Schwefelsilbers ganz ähnlichen Verhalten bei der Stromleitung

[1]) Vgl. die voraufgehende Abhandlung auf S. 222.

aber auch für einige der besser leitenden dunkelgefärbten Verbindungen wie PbS, SnS, MoS_2 und Sb_2S_3 (schwarz) vermuten.

Es braucht heute nicht mehr besonders hervorgehoben zu werden, wie schwer es bei den meisten festen Verbindungen ist, zu einer sicheren Entscheidung zu gelangen, ob Ionen- oder Elektronenleitung oder vielleicht auch beides zugleich vorliegt. Hat sich doch nur zu oft gezeigt, daß all die Merkmale, durch die man die verschiedenen Leiterarten ganz generell glaubte charakterisieren zu können, ausnahmslos nur bedingt Aufschluß zu geben vermögen und nur mit Vorsicht angewendet werden sollten. Jeden Irrtum ausschließend, verbleibt letzten Endes immer wieder nur die Prüfung der strengen Gültigkeit des FARADAY'schen Gesetzes bzw. im Falle von dessen Nichterfüllung oder auch bei völligem Ausbleiben von Elektrolyseneffekten der wirklich gesicherte Nachweis, daß Nebenerscheinungen jeder Art, die elektrolytische Wirkungen verdecken oder überhaupt verhindern könnten, nachweislich ausgeschlossen sind.

Wie diesen Forderungen zu genügen ist, haben wir bereits in früheren Veröffentlichungen[1]) ausführlich erörtert. Die Methode von TUBANDT gibt nicht nur volle Sicherheit, Ionen- und Elektronenleiter aufs schärfste voneinander zu unterscheiden, sondern ermöglicht auch, gemischte Leiter als solche zu charakterisieren und auf das Genaueste nach ihrem Verhältnis von Ionen- und Elektronenleitung und dessen Änderung mit der Temperatur zu definieren. Ihre Resultate stützen sich sowohl auf den mit ihrer Hilfe sehr genau zu messenden Stoffumsatz an den Elektroden wie auch auf den gleichzeitig nicht minder sicher zu bestimmenden Ionentransport in den festen Leitern. Gegenseitige Kontrolle beider Arten von Meßergebnissen schließt hierbei jeden Irrtum aus. Mannigfältige Variationsmöglichkeiten, die es ermöglichen, sie den verschiedenartigsten Verhältnissen anzupassen, sichern der Methode eine fast unbeschränkte Anwendbarkeit. Eine wichtige Rolle spielen dabei die „Schutzelektrolyte", deren Aufgabe darin besteht, die zu untersuchende Substanz gegen jede Möglichkeit einer Metallbrückenbildung, mit der bei der Elektrolyse fester Stoffe immer gerechnet werden muß, genau prüfbar zu sichern. Neben dem hierzu besonders geeigneten α-Jodsilber, dessen wir uns bei unseren früheren

[1]) TUBANDT u. S. EGGEBT, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **110** (1920), 196; TUBANDT, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **115** (1920), 105; TUBANDT, S. EGGERT u. G. SCHIBBE, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **117** (1921), 1; TUBANDT u. S. EGGERT, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **117** (1921), 48.

Untersuchungen zumeist bedienten, hat sich in Fällen, wo dessen Anwendung sich verbietet, bei Temperaturen bis 400° ein zusammengeschmolzenes Gemisch von Bleichlorid mit etwa 25% Natrium- oder Kaliumchlorid bestens bewährt. Während in reinem Bleichlorid einzelne Metallfäden mit ziemlich großer Geschwindigkeit nach der Anode vordringen, breiten sich in solchen Gemischen die Metalldendriten nach allen Seiten hin in einem dichten Netzwerk aus, das vergleichsweise nur langsam und ganz gleichmäßig zur Anode vorwächst.[1]) Bei höheren Temperaturen, von etwa 400—700°, hat uns besonders das Bariumchlorid gute Dienste geleistet; auch in diesem dringt zwar das Metall bzw. das in sekundärer Reaktion mit dem Bariumchlorid entstehende Bariumchlorür dendritenartig nach der Anode zu vor, jedoch nicht so rasch, um, auch bei Durchgang verhältnismäßig großer Strommengen, quantitative Messungen unmöglich zu machen.[2])

Wir haben uns dieses Verfahrens nun auch bedient, um die in mannigfaltigstem Zusammenhange immer wieder auftretende Frage nach dem Leitungscharakter der oben erwähnten Verbindungsklassen zunächst für eine Reihe von Schwermetallsulfiden zur Entscheidung zu bringen. Daran anschließend wird über die Sulfantimonite und Sulfarsenite des Silbers berichtet werden.

Da natürliche Mineralien nur in den seltensten Fällen den für derartige Untersuchungen erforderlichen Grad von Reinheit besitzen, haben wir ausschließlich mit künstlichen Produkten gearbeitet. Es ist zwar gerade bei den Schwermetallsulfiden gewiß auch nicht leicht, ganz reines Material darzustellen. Wir glauben jedoch auf Grund sorgfältiger Prüfungen annehmen zu dürfen, daß die verwendeten Substanzen den größtmöglichen und den Anforderungen hinreichend genügenden Reinheitsgrad besaßen. Nicht minder große Aufmerksamkeit verlangt es, sie während der ganzen Versuchsdauer wirklich rein zu erhalten. Um sie gegen die meist schon bei ziemlich niedriger Temperatur sich bemerkbar machenden Einflüsse der Luft

---

[1]) Bei Abscheidung von 0,2 g Blei z. B. dringen die Metalldendriten nur um etwa 0,3 cm von der Kathode aus vor, während in reinem Bleichlorid unter gleichen Verhältnissen einzelne Metallfäden eine mehr als 10 Mal größere Strecke durchziehen. — Ähnliche Verzögerungen der Wachstumsgeschwindigkeit der Metallfäden findet man, wie leicht verständlich, auch bei anderen Salzgemischen.

[2]) Über eine Abänderung des Verfahrens, die es auch für Untersuchungen bei niedrigen Temperaturen brauchbar macht, vgl. die voraufgehende Abhandlung auf S. 222.

zu schützen, mußten sämtliche Versuche in einer Atmosphäre von völlig sauerstoffreiem und trocknem Stickstoff ausgeführt werden. Schwieriger war es, dem Übelstande zu begegnen, daß am Kontakt des Sulfids mit dem Schutzelektrolyten, falls ein gemischter oder metallischer Leiter vorliegt, Schwefel frei wird, der ganz oder teilweise in den Gasraum übergeht und durch Reaktion mit den verschiedenen Systemteilen jedes sichere Arbeiten ausschließt. Wir haben uns dadurch zu helfen vermocht, daß wir unter Freilassung allein der Stelle, an welcher der Schwefel frei wird, das ganze System einschließlich der passend zugeschnittenen Elektroden dicht mit Glimmer umhüllten, während der Schwefeldampf durch Einleiten eines lebhaften Stickstoffstromes rasch aus dem das Versuchssystem einschließenden Gefäß vertrieben wurde.

Die jeweils getroffene Versuchsanordnung — wie früher wurden aus den Kristallpulvern gepreßte Zylinder von 3—10 mm Länge und 10 mm Querschnitt verwendet — ist aus den für die verschiedenen Substanzen angeführten Versuchsbeispielen ohne weiteres ersichtlich.

Bleisulfid.

Das Bleisulfid wird von jeher wohl ziemlich allgemein als rein metallischer Leiter angesehen, ein wirklich bündiger Beweis dafür erscheint zurzeit jedoch nirgends erbracht. Eine ganze Reihe neuerer Beobachtungen scheinen im Gegenteil darauf hinzudeuten, daß auch im festen Bleisulfid bewegliche Bleiionen vorhanden sind, die Stromleitung also mindestens teilweise elektrolytisch erfolgen könnte. So beschreibt z. B. Streintz[1]) Versuche an heiß gepreßten Stiften, bei denen er nach mehrfach wiederholtem Abkühlen und Erhitzen unter Stromfluß eine erhebliche Steigerung ihres Leitvermögens beobachtete, ganz ähnlich wie man das unter gleichen Verhältnissen beim Schwefelsilber findet, wo, wie wir zeigten, diese Leitfähigkeitserhöhung durch Metallbrückenbildung in der rein elektrolytisch (bzw. gemischt) leitenden Substanz hervorgerufen wird. Des weiteren fand Tammann[2]), daß Bleisulfid (natürlicher Bleiglanz) gegen eine Bleisalzlösung ein erheblich positiveres Potential als Blei besitzt, und schloß daraus, daß das Sulfid ein Ionengitter besitzt, in dem die Bleiionen gegen Wasserstoffionen (wie auch gegen andere Ionen) austauschbar sind.

[1]) *Ann. d. Phys.* **9** (1902), 164.

[2]) *Z. anorg. u. allg. Ch.* **113** (1920), 149; vgl. auch Trümpler, *Z. phys. Chem.* **99** (1921), 9.

Ganz in die gleiche Richtung scheinen schließlich auch die Diffusionsversuche zu weisen, die v. HEVESY[1]) mit Kombinationen von Verbindungen von gewöhnlichem und von radioaktivem Blei, darunter auch Bleisulfid, ausführte.

Die Darstellung von Bleisulfid in der für Leitfähigkeits- bzw. Überführungsmessungen erforderlichen Reinheit bereitet keine Schwierigkeiten. Die durch Fällen aus halogenfreier Lösung, Glühen im Schwefelwasserstoffstrom und Erkaltenlassen im Kohlendioxydstrom erhaltenen grobkristallinischen Produkte erwiesen sich als vollkommen rein. Sie lassen sich schon durch mäßigen Druck zu völlig homogen erscheinenden, stark metallisch glänzenden Zylindern zusammenpressen.

Zwischen Platinelektroden ließ das reine Sulfid nach dem Durchfließen von einer halben Amperestunde (Stromstärke 10 mA) bei 300° keinerlei Anzeichen von elektrolytischer Leitung erkennen. Das Gewicht dreier aneinander gepreßter, je 1 cm langer Zylinder blieb völlig unverändert, und zwar nicht nur im ganzen, sondern, was hinsichtlich der Möglichkeit einer Bildung von Metallfäden mehr besagt, auch für jeden einzelnen Zylinder. Auch von den von STREINTZ beschriebenen Erscheinungen war bei unseren Versuchen nichts zu bemerken. Eine Silberanode bleibt bei Temperaturen bis 200° vollkommen unangegriffen; ein bei höherer Temperatur sich bemerkbar machender Angriff des Silbers ist, wie besondere Versuche zeigten, rein chemischer Natur. Auch wenn man, um jede Möglichkeit einer Metallbrückenbildung auszuschließen, das Sulfid an der Kathode mit Bleichlorid kombiniert (Versuch 1), erfährt der Angriff der Anode keine merkliche Verstärkung. Dagegen wird am Kontakt Bleichlorid–Bleisulfid Schwefel in großer Menge abgeschieden: das durch Elektrolyse des Bleichlorids dort frei werdende Chlor setzt sich quantitativ zu Bleichlorid und Schwefel um. Man findet das entstandene Bleichlorid zuweilen tief in das Sulfid hineingewachsen; bei nicht zu hohen Temperaturen vermischt es sich mit dem Schwefel zu einer schmutzig grünen Masse, die nach dem Erkalten fest am Bleichloridzylinder haftet, vom Bleisulfidzylinder dagegen sich meist leicht und restlos ablöst, auf diesem völlig glatte Aushöhlungen hinterlassend. Die Wägung des Sulfidzylinders ergab eine Gewichtsabnahme, die genau dem PbS-Äquivalent der durchgeflossenen Strommenge entspricht (Versuch 1).

---

[1]) *Wiener Berichte* **129** (1920), 549.

Versuch 1.

Temperatur 300°. Stromstärke 5 mA.

	Gewicht vor Stromdurchgang	Gewicht nach Stromdurchgang	Gewichtsänderung
Pt-Kathode	0,1443		
$PbCl_2$-Zylinder I	3,5316	5,8437	− 0,0475
„ „ II	2,2153		
„ „ III	4,1324	4,3376	+ 0,2052
PbS - Zylinder I	4,0077	3,8473	− 0,1604
„ „ II	2,5532	2,5532	0,0000
„ „ III	2,0273		
Ag-Anode	1,4666	3,4939	0,0000
Ag im Coulometer			0,1445
Cl-Äquivalent			0,0475
PbS - Äquivalent			0,1603

Versuch 2.

Temperatur 240°. Stromstärke 1 mA.

Pt-Kathode	0,2870		
$PbCl_2$ Zylinder I	3,2938	3,5562	− 0,0246
„ „ II	2,8757	2,8757	0,0000
„ „ III	4,1740	4,2794	+ 0,1054
PbS - Zylinder I	4,0502	3,9676	− 0,0826
„ „ II	3,7361	3,7362	+ 0,0001
„ „ III	3,7823	3,7823	0,0000
$PbCl_2$-Zylinder IV	3,5004	3,4760	
„ „ V	2,6152	2,6151	− 0,0245
„ „ VI	3,6360		
Ag-Anode	1,8772	5,5376	+ 0,0244
Ag im Coulometer			0,0744
Cl-Äquivalent			0,0245
PbS - Äquivalent			0,0825

Versuch 3.

Temperatur 240°. Stromstärke 1 mA.

Pt-Kathode	0,2854		
$PbCl_2$ Zylinder I	3,0015	3,2597	
„ „ II	2,4658	2,4656	− 0,0274
„ „ III	4,1882	4,3041	+ 0,1159
PbS - Zylinder I	3,9895	3,8966	− 0,0929
„ „ II	2,2036	2,2036	0,0000
„ „ III	2,4360	2,4360	0,0000
„ „ IV	3,0398		
AgJ - Zylinder I	2,7085	5,8321	+ 0,0838
„ „ II	2,3486		
Ag-Anode	1,8458	4,1106	− 0,0838
Ag im Coulometer			0,0838
Cl-Äquivalent			0,0275
PbS - Äquivalent			0,0929

Kombiniert man, wie das bei Versuch 2 geschah, ein System aneinander gereihter Sulfidzylinder nicht nur an der Kathoden-, sondern auch an der Anodenseite mit einem System von Bleichlorid (–Natriumchlorid)-Zylindern, so wird aus letzteren am Bleisulfid Metall abgeschieden. Dieses findet sich nach der Trennung der Zylinder gewöhnlich restlos im Bleichlorid vor, nur selten haften kleine Mengen davon auch am Sulfid, lassen sich jedoch immer leicht von ihm trennen. Das Gewicht dieses wie auch des mittleren Sulfidzylinders wird nach dem Stromdurchgange unverändert, das des anliegenden Bleichlorid (–Natriumchlorid)-Zylinders samt dem darin abgeschiedenen Blei um einen Betrag vermindert gefunden, der genau dem Chloräquivalent des durchgeflossenen Stromes entspricht. Dies besagt, da Bleichlorid einen reinen Anionenleiter darstellt, daß am Sulfid Blei in dem FARADAY'schen Gesetz entsprechender Menge abgeschieden worden ist. Verwendet man an Stelle der Bleichloridzylinder an der Anodenseite solche aus Jodsilber (Versuch 3), so heftet das am Sulfid sich abscheidende Silber die beiden Zylinder ziemlich fest aneinander; man wägt sie deshalb zur Silberbestimmung beide zusammen. Auch in diesem Falle ergibt sich eine genaue Übereinstimmung der Gewichtszunahme, also der Menge des am Bleisulfid abgeschiedenen Silbers mit dem Silberäquivalent des Stromes. Fügen wir als entscheidendes Moment schließlich noch hinzu, daß das Gesamtgewicht des Anodenteils des ganzen Versuchssystems vom unveränderten Bleisulfidmittelzylinder ab, während des Stromdurchgangs völlig konstant bleibt, also nicht der geringste Materietransport durch den Mittelzylinder stattgefunden hat, so ist der bündige Beweis erbracht, daß das reine feste Bleisulfid einen reinen Elektronenleiter darstellt.

Nun sind allerdings die bei den beschriebenen Versuchen insgesamt durch das Bleisulfid hindurchgegangenen Strommengen ziemlich gering. Um diese zu erhöhen und dadurch festzustellen, ob bei Durchgang größerer Strommengen nicht vielleicht doch ein minimaler Ionentransport erkennbar werden könnte, haben wir unter Verwendung immer wieder derselben beiden Sulfidzylinder an der Anodenseite in der Anordnung von Versuch 1 — der von dem Bleichlorid an der Kathode gewährte Schutz gegen Metallfadenbildung reicht auch bei Anwendung längerer Schichten meist nicht über etwa $^1/_{10}$ Amperestunde hinaus — den Versuch so oft wiederholt, bis diese beiden Zylinder von mehr als $^1/_2$ Amperestunde durchflossen worden waren. Die Zylinder blieben jedoch auch

hierbei völlig gewichtskonstant. Die rein metallische Natur des Leitvermögens das Bleisulfid erscheint damit endgültig sichergestellt.

Zinnsulfür.

Über das elektrische Leitvermögen des Zinnsulfürs liegen in der Literatur nur einige wenige, ziemlich unbestimmt gehaltene Angaben vor. Nach HITTORF[1]) und nach GUINCHANT[2]) erreicht es erst bei höherer Temperatur erheblichere Beträge. HITTORF hielt es nach seinen Untersuchungen für unentschieden, ob es sich dabei um metallische oder elektrolytische Leitung handelt, schien jedoch mehr der Auffassung zuzuneigen, daß letzteres der Fall sei.

Das Sulfür läßt sich ohne Schwierigkeit völlig rein in Form fast schwarzer, stark metallglänzender Blättchen erhalten, indem man die aus salzsaurer Lösung von Zinnchlorür mittels Schwefelwasserstoff erhaltenen, gewöhnlich stark sulfidhaltigen Niederschläge im Stickstoffstrom auf 800—900° erhitzt. Die in der Literatur mehrfach empfohlene Sublimation bei etwa 1000° führt dagegen stets zu mehr oder minder metallhaltigen Produkten.

Entgegen den Angaben von HITTORF und GUINCHANT fanden wir das reine Zinnsulfür schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich gut leitend. Von fünf aneinander gereihten Zylindern von insgesamt 4 cm Länge und 1 cm Durchmesser ließ bei 25° wie auch bei 300° nach Durchgang einer halben Amperestunde keiner irgendwelche Gewichtsänderung oder sonstige elektrolytische Effekte erkennen. Der leichte Angriff, den eine Silberanode bei höheren Temperaturen erleidet, ist rein chemischer Natur.

Die Untersuchung in Kombination mit festen Elektrolyten an der Kathodenseite begegnet insofern Bedenken, als diese bei auch nur teilweiser metallischer Leitung des Sulfürs infolge Freiwerdens von Schwefel am Kontakt mit dem Schutzelektrolyten die Möglichkeit zur Bildung von Stannisulfid geben könnte, das als rein metallischer Leiter den beabsichtigten Schutz gegen Metallfadenbildung aufheben, mit der Kombination also praktisch nichts gewonnen sein würde. Die nähere Untersuchung ließ diese Befürchtung jedoch unbegründet erscheinen. Bei Anwendung von Bleichlorid als Schutzelektrolyten treten am Zinnsulfür ganz ähnliche Erscheinungen auf wie am Bleisulfid: Schwefelabscheidung und Bildung von elektrolytisch (rein aniontisch) leitendem, in das Sulfür hineinwachsendem Zinnchlorür;

[1]) *Pogg. Ann.* **84** (1851), 27.
[2]) *C. r.* **134** (1924), 1224.

Zinnsulfid wird bei den verwendeten Versuchstemperaturen nicht gebildet. Infolge des tieferen Eindringens des entstehenden Zinnchlorürs in das Sulfür ist eine genaue Bestimmung der sich umsetzenden Menge des letzteren leider nicht möglich.

Klarere Verhältnisse werden erhalten, wenn man, wie in Versuch 2 geschehen, als Schutzelektrolyten die Kombination Jodsilber—Schwefelsilber anwendet. In diesem Falle verdampft der am Sulfür aus dem Schwefelsilber sich abscheidende Schwefel schon bei verhältnismäßig niedriger Versuchstemperatur nahezu vollständig. Bei Trennung der beiden Zylinder zeigt sich die Kontaktfläche des Zinnsulfürs fast völlig unverändert, sein Gewicht konstant, keine Spur einer Bildung von Zinnsulfid. Der Schwefelsilberzylinder dagegen läßt deutlich den an ihm stattgehabten elektrolytischen Abbau (Wegwanderung der Silberionen unter Freiwerden des Schwefels) erkennen; er zeigt einen Gewichtsverlust, der mit dem Ag_2S-Äquivalent der durchgeflossenen Strommenge übereinstimmt.

Kombiniert man das Zinnsulfür auch an der Anodenseite mit Bleichlorid bzw. Schwefel- und Jodsilber, so scheidet sich an ihm Metall in genau dem FARADAY'schen Gesetz entsprechender Menge ab; das Gewicht des ganzen Systemteils von der Anode bis zum unveränderten SnS-Mittelzylinder bleibt völlig unverändert.

Es ist damit aufs schärfste bewiesen, daß das Zinnsulfür ein rein metallischer Leiter ist.

Versuch 1.

Temperatur 240°. Stromstärke 1 mA.

	Gewicht vor Stromdurchgang	Gewicht nach Stromdurchgang	Gewichtsänderung
Pt-Kathode	0,2863		
$PbCl_2$-Zylinder I	2,9474	5,3271	− 0,0322
„ „ II	2,1256		
„ „ III	3,4867		
SnS - Zylinder I	3,4270	6,9367	
„ „ II	1,8910	1,8910	0,0000
„ „ III	1,6032	1,6032	0,0000
„ „ IV	2,9601	2,9599	
$PbCl_2$-Zylinder IV	3,0366	3,0049	− 0,0323
„ „ V	1,9814	1,9810	
„ „ VI	2,8826	4,6470	+ 0,0323
Ag-Anode	1,7321		
Ag im Coulometer			0,0986
Cl-Äquivalent			0,0324

Versuch 2.

Temperatur 240°. Stromstärke 5 mA.

	Gewicht vor Stromdurchgang	Gewicht nach Stromdurchgang	Gewichtsänderung
Pt-Kathode AgJ - Zylinder I	2,9881	3,0868	+ 0,0987
" " II	1,4757	1,4757	0,0000
Ag_2S-Zylinder I	4,1436	4,0306	− 0,1130
SnS - Zylinder I	2,3830	2,3829	− 0,0001
" " II	2,0496	2,0496	0,0000
" " III	2,3337		
Ag_2S-Zylinder II	1,9198	7,6729	+ 0,0986
AgJ - Zylinder III	3,3208		
" " IV	3,0174		
Ag-Anode	1,7413	4,6601	− 0,0986
Ag im Coulometer			0,0986
Ag_2S-Äquivalent			0,1132

Molybdändisulfid.

Das Leitvermögen des Molybdänsulfids in Gestalt des natürlichen Molybdänglanzes hat bereits durch Königsberger und Reichenheim[1]) sowie durch A. T. Waterman[2]) eine eingehendere Untersuchung erfahren; es wird von beiden Seiten als reiner Elektronenleiter angesehen. Die Beschreibung jedoch, die besonders Waterman von dem Verhalten der Substanz gibt, ist in hohem Maße geeignet, Zweifel an der Richtigkeit dieser Auffassung zu erwecken. Es entspricht in fast allen Einzelheiten dem, was wir bei dem rein elektrolytisch leitenden Schwefelsilber oder Kupfersulfür beobachteten, wenn keine Vorkehrungen gegen Metallfadenbildung getroffen werden. Unsere daraufhin mit reinen künstlichen Produkten in ganz ähnlicher Weise wie mit dem Zinnsulfür durchgeführten Versuche, auf deren Wiedergabe im einzelnen, da sie nichts Neues bringen, hier verzichtet werden kann, ließen jedoch nicht die geringsten elektrolytischen Effekte wahrnehmen, auch die von Waterman beschriebenen Erscheinungen blieben völlig aus. Auch das Molybdänsulfid ist also, wenigstens bei Temperaturen bis 200°, bis wohin sich unsere Untersuchungen nur erstreckten, tatsächlich ein reiner Elektronenleiter. Versuche bei höheren Temperaturen, für die uns das Ergebnis wegen

[1]) *N. Jahrb. Min.* **2** (1906), 20.

[2]) *Phys. Rev.* **21** (1923), 540.

dabei auftretender, noch nicht völlig zu übersehender Störungen noch einigermaßen fraglich erscheint, sind noch nicht völlig zum Abschluß gelangt.

Antimontrisulfid.

Nachdem als erster HITTORF[1]) gelegentlich seiner Untersuchungen des Leitungscharakters der Schwermetallsulfide sich dafür ausgesprochen hatte, daß man es bei dem Schwefelantimon wahrscheinlich mit einem Ionenleiter zu tun habe, findet man in der Literatur bis in die neueste Zeit die gleiche Annahme immer wiederkehren, ohne daß es jedoch gelungen wäre, sie wirklich zu beweisen. Ebensowenig begründet erscheint aber auch die von anderer Seite aufgestellte Behauptung, daß man in der Verbindung einen reinen Elektronenleiter vor sich habe. Die bei den bisherigen Untersuchungen benutzten Methoden und nicht zuletzt die Verwendung von natürlichem Antimonglanz, der keinesfalls die für eine klare experimentelle Lösung der Frage erforderliche Reinheit besitzt, lassen in dem für und wider die eine oder andere Auffassung zu keiner hinreichend begründeten Entscheidung gelangen.

Es ist nicht leicht, reines Antimonsulfid zu erhalten. Bei sorgfältiger Beachtung der aus der analytischen Chemie bekannten Vorsichtsmaßregeln bei der Antimonbestimmung nach der Trisulfidmethode ist die Aufgabe jedoch, auch für größere Mengen, sehr wohl durchführbar. Wie die Reindarstellung begegnet auch die Formung der Verbindung erheblichen Schwierigkeiten. Während rotes Antimonsulfid sich verhältnismäßig leicht zu genügend haltbaren Pastillen pressen läßt, läßt sich pulverförmiges schwarzes Trisulfid durch Kaltpressung nicht formen. Ebenso sind die aus dem Schmelzfluß erstarrten Massen zu spröde, um sich drehen oder schleifen zu lassen. Wir gelangten schließlich auf folgenden Wegen zum Ziele. Man stellt Preßkörper aus rotem Antimonsulfid her und erhitzt diese im Stickstoffstrom langsam bis auf 300°; dabei entweicht der in jenen Produkten stets in Überschuß vorhandene Schwefel im Laufe von 3—4 Stunden vollständig, während die Verbindung gleichzeitig in die schwarze Modifikation übergeht. Der Zusammenhalt der so erhaltenen Trisulfidzylinder ist nicht schlecht; nicht selten entstehen in ihnen aber auch durch Sprengwirkung des entweichenden Schwefels Risse oder Löcher, die sie unbrauchbar machen. Man verfährt deshalb besser so, daß man die in Hartglasröhren, die

[1]) *Pogg. Ann.* 84 (1851), 27.

denselben inneren Durchmesser wie die Preßform haben, aus der Schmelze erstarrte Masse in Zylinder passender Länge zersägt und diesem dann in der Preßform ebene Flächen anpreßt oder, wenn dies nicht ganz gelingt, vorsichtig anschleift.

Da das Antimonsulfid sich schon bei mäßig erhöhter Temperatur sehr leicht oxydiert, ist es unumgänglich nötig, es wie bei der Darstellung so auch bei den Leitfähigkeitsuntersuchungen in einer Atmosphäre von völlig sauerstofffreiem und trocknem Stickstoff oder Kohlendioxyd zu halten. Bei vollständigem Luftabschluß ist bis zum Schmelzpunkt und noch ein wenig darüber hinaus keinerlei Zersetzung zu bemerken, höher über den Schmelzpunkt hinaus erhitzte Produkte dagegen enthalten stets zu wenig Schwefel.

Die Leitung des elektrischen Stromes in der reinen Verbindung beginnt erst bei Temperaturen oberhalb 200° merkliche Werte anzunehmen. Elektrolytische Erscheinungen werden dabei nicht bemerkbar; von drei aneinander gepreßten, je 1 cm langen Zylindern hatte noch nach Durchgang einer Amperestunde bei 300° keiner sein Gewicht im mindesten verändert. Entscheidender Aufschluß über den Leitungscharakter der Verbindung wurde durch die Kombination $\overset{-}{\text{Pt}}$–AgJ–Ag_2S–Sb_2S_3–Sb_2S_3–Sb_2S_3–Ag_2S–AgJ–$\overset{+}{\text{Ag}}$ erhalten. Von den beiden hier angeführten Versuchen ist der erste mit, wie beschrieben, aus der Schmelze hergestellten Zylindern, der zweite mit solchen, die durch Pressen von rotem Sulfid und Umwandlung bei 300° erhalten wurden, ausgeführt worden.

An den Kontaktflächen der Antimonsulfid- mit den Schwefelsilberzylindern konnte nach dem Stromdurchgange an schwacher Violettfärbung die Bildung geringer Mengen von rein elektrolytisch leitendem (vgl. S. 311) Silbersulfantimonit beobachtet werden. Starke Aufrauhung des Ag_2S-Zylinders II an der Berührungsfläche mit dem Sb_2S_3-Zylinder I sowie der an ihm eingetretene Abbau um das der durchgeflossenen Strommenge äquivalente Schwefelsilbergewicht zeigten die Abscheidung und Verflüchtigung von an dem Antimonsulfid frei gewordenem Schwefel an. Die Menge desselben entspricht, wie aus den beiden angeführten Versuchen ohne weiteres ersichtlich, dem Faraday'schen Gesetz. Dementsprechend findet man dann auch an der Anodenseite des Systems am Sb_2S_3-Zylinder III metallisches Silber, das in feinen Fäden durch die anliegenden Ag_2S-Zylinder hindurchwächst, sich dann aber an der Berührungsfläche mit dem AgJ-Zylinder III in derben Kristallen ausbreitet, in gleicher Menge

abgeschieden, als der Gewichtsverlust der Silberanode bzw. die Metallabscheidung an der Kathode sowie im Coulometer beträgt. Nimmt man hinzu, daß das Gewicht des ganzen Systemteils von der Anode bis zum gewichtskonstanten Sb_2S_3-Mittelzylinder völlig unverändert bleibt, ein Materietransport durch den Mittelzylinder also nicht stattgefunden hat, so bleibt kein Zweifel mehr übrig, daß das reine Antimontrisulfid ein rein metallischer Leiter ist.

Versuch 1				Versuch 2		
Temperatur . . . 240°				285°		
Stromstärke . . . 3,5 mA				3,5 mA		
	Gewicht vor Stromdurchgang	nach Stromdurchgang	Gewichtsänderung	Gewicht vor Stromdurchgang	nach Stromdurchgang	Gewichtsänderung
Pt-Kathode						
AgJ-Zylinder I	2,5081	2,5891	+0,0810	2,4112	2,5040	+0,0928
„ „ II	1,9599	1,9599	0,0000	1,8447	1,8448	+0,0001
Ag_2S-Zylinder I	2,0147	2,0147	0,0000	2,0112	2,0112	0,0000
„ „ II	3,5744	6,6341	−0,0918	2,4943	3,8462	−0,1067
Sb_2S_3-Zylinder I	3,1515			1,4586		
„ „ II	2,4804	2,4804	0,0000	1,2104	1,2104	0,0000
„ „ III	3,0618			1,8359		
Ag_2S-Zylinder III	3,1036	12,4703	+0,0809	2,4228	8,6375	+0,0929
„ „ IV	2,9178			1,2300		
AgJ-Zylinder III	3,3062			3,0559		
„ „ IV	3,9216	5,7646	−0,0810	2,7133	4,6509	−0,0929
Ag-Anode	1,9240			2,0305		
Ag im Coulometer			0,0810			0,0929
Ag_2S-Äquivalent			0,0930			0,1068

Wir haben auch das **rote Antimontrisulfid**, das man durch Fällung des Trichlorids mittels Natriumthiosulfat, Waschen mit Schwefelkohlenstoff und längeres Erhitzen im Stickstoffstrom auf 190°, wenn auch nicht ganz, so doch ziemlich rein erhalten kann, in den Kreis der Untersuchungen einbezogen. Es erwies sich jedoch bis zu seiner kurz oberhalb 200° beginnenden Umwandlung in die schwarze Modifikation ebenso wie das gleichfalls bis in die Nähe seines Schmelzpunkts untersuchte, aus der Schmelze erstarrte **Arsentrisulfid** als Isolator.

Cadmiumsulfid.

Von den weiteren heller gefärbten Schwermetallsulfiden erwies sich nur das Cadmiumsulfid einer genaueren Untersuchung zugängig. Man kann es ohne Schwierigkeit durch scharfes Glühen des gefällten Produktes im Schwefelwasserstoff- und danach im Kohlen-

dioxydstrom in reinem Zustande gewinnen. Es läßt sich auch leicht zu gut haltenden, rotbraun gefärbten Zylindern zusammenpressen. Bei niederer Temperatur isoliert es den Strom, erlangt aber bei etwa 250° ein merkliches, mit steigender Temperatur dann weiter ziemlich rasch zunehmendes Leitvermögen. Auch hier vermutete Hittorf — und die meisten späteren Autoren schlossen sich ihm darin an —, daß dieses Leitvermögen elektrolytischer Natur sei, eine Vorstellung, die besonders darin eine Stütze zu finden schien, daß das Sulfid bei höherer Temperatur eine nicht unbeträchtliche Erweichung erfährt. Wir fanden diese Vermutung nicht bestätigt. Das Cadmiumsulfid ist, wie beistehende Versuche wohl auch ohne weitere Erläuterung klar erkennen lassen — die Untersuchungen sind mit gleichem Ergebnis bis 450° ausgedehnt worden — ein reiner Elektronenleiter.

Temperatur 290°. Stromstärke 3,5 mA.

		Gewicht vor Stromdurchgang	Gewicht nach Stromdurchgang	Gewichtsänderung
Pt-Kathode AgJ-Zylinder	I	2,8764	2,9847	+ 0,1083
„ „	II	1,7278		
Ag_2S-Zylinder	I	3,9817	5,5850	− 0,1245
CdS-Zylinder	I	2,4200	2,4200	0,0000
„ „	II	2,1005	2,1005	0,0000
„ „	III	2,6235		
Ag_2S-Zylinder	II	1,8941	7,3476	+ 0,1083
AgJ-Zylinder	III	2,7217		
„ „	IV	2,3297		
Ag-Anode		1,7279	3,9493	− 0,1083
Ag im Coulometer				0,1083
Ag_2S-Äquivalent				0,1244

Temperatur 330°. Stromstärke 3 mA.

Pt-Kathode $PbCl_2$-Zylinder	I	3,0311	2,9960	
„ „	II	2,2021	2,2022	
„ „	III	3,5023	5,7825	
CdS-Zylinder	I	2,2584		
„ „	II	1,3977	1,3977	0,0000
„ „	III	2,0687		
Ag_2S-Zylinder		2,2478	7,0927	+ 0,1067
AgJ-Zylinder	I	2,6695		
„ „	II	2,6300	4,2437	− 0,1066
Ag-Anode		1,7203		
Ag im Coulometer				0,1066

Silbersulfantimonite.

Von den verschiedenen in der Natur vorkommenden Sulfantimoniten des Silbers sind nach JAEGER und van KLOOSTER[1]) synthetisch aus binären Schmelzen von Ag_2S und Sb_2S_3 nur zwei, Pyrargyrit $Sb_2S_3 \cdot 3\,Ag_2S$ und Miargyrit $Sb_2S_3 \cdot Ag_2S$, zu erhalten. Und auch deren Darstellung in reinem Zustande begegnet großen Schwierigkeiten. Die schon wenige Grad oberhalb seines Schmelzpunktes einsetzende thermische Zersetzung des Antimontrisulfids läßt sich auch bei vorsichtigem Zusammenschmelzen der beiden sorgfältig miteinander vermischten Sulfide im Stickstoffstrom meist nicht ganz vermeiden. Noch schwerer fällt ins Gewicht, daß die binäre Schmelze sich in zwei Schichten trennt und auch bei äußerst langsamer Abkühlung gewöhnlich nicht vollkommen homogen erstarrt. Und schließlich kommt noch hinzu, daß aus der Schmelze, auch wenn nur ganz wenig über die Schmelztemperatur erhitzt wird, sich stets etwas Antimonsulfid verflüchtigt. Es blieb zur Reindarstellung der beiden Verbindungen deshalb nichts anderes übrig, als die Substanz unter Zusatz der fehlenden Mengen von Antimonsulfid und etwas Schwefel im zugeschmolzenen, mit Stickstoff gefüllten Rohr bei möglichst niedriger Temperatur so lange umzuschmelzen, bis sie nach Analyse und mikroskopischer Untersuchung vollkommen homogen erschien und genau die Zusammensetzung der betreffenden Verbindung hatte. Der so gewonnene künstliche Pyrargyrit ist bei gewöhnlicher Temperatur schön rotviolett gefärbt; bei Temperaturen zwischen 200—300° geht diese Farbe allmählich in schwarz über. Der Schmelzpunkt wurde bei 485° gefunden, die Dichte betrug $d_{15} = 5{,}81$. Die Verbindung entsprach somit in ihren Eigenschaften völlig den von JAEGER und van KLOOSTER erhaltenen Produkten wie auch dem natürlichen Pyrargyrit. Weniger Erfolg hatten wir bei den Versuchen zur Reindarstellung des Miargyrits. Unter den zahlreichen von uns hergestellten Produkten befand sich keines, das auch wenn seine Zusammensetzung genau der Formel $Sb_2S_3 \cdot Ag_2S$ entsprach, mit Sicherheit als völlig homogen angesehen werden konnte.

Pyrargyrit, $Sb_2S_3 \cdot 3\,Ag_2S$. Die Verbindung ist wie das reine Schwefelsilber ein vorzüglicher Leiter der Elektrizität. Auch ihr Verhalten gegen Gleichstrom zwischen Metallelektroden gleicht dem des Schwefelsilbers; der schwache Angriff einer Silberanode, das Auftreten einer dünnen, weißen Silberschicht auf der an der Kathode

[1]) *Z. anorg. Chem.* **78** (1912), 252.

liegenden Zylinderfläche und, bei Verwendung mehrerer aneinander gereihter Zylinder, eine merkliche Gewichtszunahme des Kathodenzylinders und Abnahme des Anodenzylinders lassen deutlich das Vorliegen elektrolytischer Leitung erkennen. Wie beim reinen Schwefelsilber entsprachen die elektrolytischen Effekte jedoch immer nur einem kleinen Bruchteil der durchgeflossenen Strommenge, einem Bruchteil, der um so geringfügiger wird, je mehr Strom hindurchgegangen ist; der Hauptteil desselben erscheint metallisch geleitet. Im Gegensatz zum reinen Schwefelsilber, bei dem dies erst mittelbar erschlossen werden konnte, läßt sich jedoch schon durch den Augenschein feststellen, daß dieses metallische Leitvermögen nicht der Verbindung zukommt, sondern durch Metallbrückenbildung hervorgerufen wird; die bei der Elektrolyse entstehenden Metallfäden sind, besonders an der Berührungsfläche zweier Zylinder, mit der Lupe unschwer erkennbar. Es ist, wie hier nebenbei bemerkt sei, eine ganz allgemeine Erfahrung, die wir bei zahlreichen festen Elektrolyten immer wieder machen konnten, daß in binären Systemen, gleichviel ob diese Verbindungen oder mechanische Gemische darstellen, die Neigung zur Fadenbildung erheblich geringer ist bzw. die Fäden weit gröber oder viel stärker verzweigt auftreten als in den reinen einfachen Verbindungen. Hierauf beruht ja auch die Erhöhung der „Schutzwirkung" mancher fester Elektrolyte durch Zusätze, von der schon oben gesprochen wurde.

Versuch 1				Versuch 2			
Temperatur . . . 210°				330°			
Stromstärke . . . 10 mA				10 mA			
	Gewicht vor Strom-durchgang	nach Strom-durchgang	Gewichts-änderung	Gewicht vor Strom-durchgang	nach Strom-durchgang	Gewichts-änderung
Pt-Kathode	3,7994	3,9195	+0,1200	3,4823	3,5915	+ 0,1092
AgJ-Zylinder I						
„ „ II	2,0953	2,0954		2,0709	2,0708	− 0,0001
$Sb_2S_3 \cdot 3Ag_2S$-Zylinder . . I	1,9368	1,9366		1,9291	1,9288	− 0,0003
„ „ . II	1,0994	1,0994	0,0000	1,0977	1,0977	0,0000
„ „ . III	1,8735	1,8734		1,8704	1,8704	0,0000
AgJ-Zylinder III	1,9010	1,9010	−0,1202	1,8797	1,8796	− 0,0001
„ „ IV	1,9572	3,6172		1,7642	3,4485	− 0,1092
Ag-Anode	1,7801			1,7935		
Ag im Coulometer			0,1202			0,1092

Zur Vermeidung der Metallfadenbildung kann die Verbindung an der Kathodenseite direkt mit Jodsilber kombiniert werden. Einschieben eines Schwefelsilberzylinders zwischen Jodid und Sulfantimonit, wie es zunächst für den Fall, daß gemischtes Leitvermögen vorlag und infolgedessen mit Störungen durch Freiwerden von Jod gerechnet werden mußte, vorgenommen wurde, erwies sich als unnötig. An der Anodenseite kann das Sulfantimonit direkt mit einer Silberanode, die beim Stromdurchgange ganz glatt in „Lösung" geht, in Berührung gebracht werden. Wir haben, da dies für die Wägungen bequemer ist, jedoch vorgezogen, auch an der Anode Jodsilber einzuschieben.

Das Gewicht sämtlicher Preßkörper wurde nach dem Stromdurchgange durchweg fast unverändert gefunden. Die verschwindend kleine Gewichtsabnahme, die die meisten Sulfantimonitzylinder zeigen, ist auf Abspaltung kleiner Mengen von Schwefel zurückzuführen, die auch dann, wenn kein Strom hindurchfließt, bei längerem Erhitzen der Verbindung regelmäßig beobachtet wird. Man findet dementsprechend auch stets das Gewicht des Gesamtsystems um den gleichen kleinen Betrag wie die Sulfantimonitzylinder allein vermindert. Gleichzeitig hat das Gewicht der Silberanode sich um das des Coulometersilbers vermindert, das der Kathode bzw. des Kathodenzylinders um den gleichen Betrag zugenommen. Es hat also durch das Sulfantimonit hindurch einen Transport von Silber in genau dem FARADAY'schen Gesetz entsprechender Menge stattgefunden: das Silbersulfantimonit ist also ein rein elektrolytischer Leiter, in dem ausschließlich Silberionen wandern. Es schließt sich mit diesem Verhalten völlig den einfachen festen Elektrolyten, speziell dem Schwefelsilber an.

Ist dagegen die aus der Schmelze erhaltene feste Verbindung nicht vollkommen homogen, so treten bei Stromdurchgang wesentlich andere Erscheinungen auf. Die Sulfantimonitzylinder erfahren in diesem Falle ziemlich erhebliche Gewichtsänderungen, der an der Kathodenseite liegende eine Abnahme, der an der Anodenseite liegende eine Zunahme, während bei dem Mittelzylinder, der dann auch niemals mehr unverändert bleibt, beides vorkommen kann. Aus den Zylindern entweichen dann merkliche, zuweilen ziemlich beträchtliche Mengen von Schwefel, während am Kontakt des Sulfantimonits mit dem Jodsilber an der Anodenseite reichliche Mengen von metallischem Silber abgeschieden werden. Diese Erscheinungen, die wir auch an einigen Kristallen von natürlichem Pyrargyrit be-

obachten konnten, kommen dadurch zustande, daß in der Substanz Kriställchen von unverbundenem Antimonsulfid vorhanden sind, die in der elektrolytisch leitenden Grundmasse als Zwischenleiter wirken. Der an ihnen sich abscheidende Schwefel verflüchtigt sich teilweise, während das gleichzeitig abgeschiedene Silber in dünnen Fäden von Kriställchen zu Kriställchen und schließlich bis zur Anode bzw. zum Anoden-Jodsilberzylinder durch die Substanz hindurchwächst. Man kann diese verhältnismäßig groben Fäden in der ganzen Masse, besonders an der Berührungsfläche zweier Zylinder, wo sie sich gewöhnlich über die ganze Fläche hin verzweigen, deutlich erkennen. Es ist dieselbe Erscheinung, die wir seinerzeit schon bei Gemischen von Schwefelsilber mit metallischem Silber[1]) beobachteten, nur mit dem Unterschied, daß der im weiteren Verlauf der Elektrolyse dort eintretende Wiederabbau der Metallfäden von der Kathodenseite her weniger glatt und viel langsamer verläuft. Immerhin kann man bei lange genug fortgesetzter Elektrolyse zuweilen erreichen, daß die Substanz sich völlig homogenisiert und dann bei weiterem Stromdurchgang das normale Verhalten der reinen Verbindung aufweist. Bloßes Tempern des Gemisches führt eine solche Homogenisierung nicht oder doch sehr viel langsamer herbei; jedenfalls fanden wir, daß bei einem Gemisch, das nach 6stündigem Stromdurchgange (10 mA) bei 200° sich vollständig homogenisiert hatte, dieses Ziel bei 5 Tage langem Erhitzen auf 460° nicht erreicht worden war.

Miargyrit, $Sb_2S_3 \cdot Ag_2S$. Ganz analogen Erscheinungen, wie den zuletzt beschriebenen, sind wir bei allen aus Schmelzen erhaltenen Präparaten von Miargyrit begegnet, ein Zeichen, daß es bei diesem in keinem Falle gelungen war, ein wirklich homogenes Produkt zu gewinnen. Da ähnliches auch bei anderen festen Elektrolyten beobachtet wird, die metallisch leitende Bestandteile als Verunreinigung enthalten, wie das namentlich bei Mineralien häufig der Fall ist, und für diese als charakteristisch angesehen werden kann, sind im folgenden zwei solcher Versuche und zum Vergleich als dritter ein solcher angeführt, bei dem Preßkörper verwendet wurden, die aus einem innig verriebenen Gemisch von rein elektrolytisch leitendem Pyrargyrit mit so viel reinem Antimonsulfid, als der Zusammensetzung des Miargyrits entspricht, hergestellt und im geschlossenen Rohr unter Stickstoff auf 400° erhitzt worden sind.

---

[1]) Tubandt und Eggert, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **117** (1921), 48.

	Versuch 1			Versuch 2			Versuch 3		
	Temperatur . . . 250°			250°			250°		
	Stromstärke . . . 10 mA			2 mA			3 mA		
	Gewicht vor Stromdurchgang	nach Stromdurchgang	Gewichtsänderung	Gewicht vor Stromdurchgang	nach Stromdurchgang	Gewichtsänderung	Gewicht vor Stromdurchgang	nach Stromdurchgang	Gewichtsänderung
Pt-Kathode	2,5538	2,6744	+ 0,1206	2,3205	2,4860	+ 0,1655	2,0761	2,2099	+ 0,1338
AgJ-Zylinder I									
„ „ II	1,7923	1,7872	— 0,0051	1,3958	1,3935	— 0,0023	1,9725	1,9697	— 0,0028
Sulfantimonit I	1,9878	1,9755	— 0,0123	1,7367	1,7173	— 0,0194	3,3213	3,3042	— 0,0171
„ II	1,0718	1,0679	— 0,0039	1,3849	1,3835	— 0,0014	1,4832	1,4797	— 0,0035
„ III	1,5649	1,5687	+ 0,0038	1,4882	3,4360	+ 0,0202	1,1922	1,9351	+ 0,0129
AgJ-Zylinder III	1,5614	1,5614	0,0000	1,9276			2,4501	2,4500	— 0,0001
„ „ IV	2,0394	3,9345	— 0,1207	2,0219	3,7736	— 0,1654	1,5458	3,4329	— 0,1340
Ag-Anode	2,0158			1,9171			2,0211		
Ag im Coulometer			0,1206			0,1656			0,1339
Systemverlust			0,0176			0,0028			0,0110

Der ziemlich beträchtliche Gewichtsverlust, den das Gesamtsystem bei all diesen Versuchen erfuhr, wird durch Verflüchtigung teils von Schwefel, teils von Jod hervorgerufen, welch letzteres an dem Kontakt von AgJ II mit dem infolge Gegenwart von freiem Antimonsulfid zum Teil metallisch leitenden Sulfantimonit frei wird. Daß es sich dabei nicht etwa um die Folge „gemischten" Leitvermögens des Sulfantimonits, wie es bei reinem β-Schwefelsilber angetroffen wird, handelt, geht mit aller Deutlichkeit daraus hervor, daß sämtliche Sulfantimonitzylinder, auch der Mittelzylinder, nicht nur ihr Gewicht sondern auch ihre Zusammensetzung wesentlich verändern: der am kathodischen Jodsilber anliegende wird silberärmer, der am anodischen Jodsilber silberreicher. Abscheidung von metallischem Silber an der Berührungsfläche von Sulfantimonitzylinder III mit AgJ-Zylinder III wurde hierbei nicht oder nur in ganz geringer Menge bemerkbar. Das hat nicht etwa zu besagen, daß an dem Sulfantimonit überhaupt kein Silber abgeschieden wurde, sondern entspricht der auch an reinem, metallisch leitendem Antimonsulfid zu machenden Beobachtung, daß das an diesem bei der Elektrolyse des Jodsilbers sich bildende Silber sich sofort mit dem Antimonsulfid umsetzte. Beachtet man ferner, daß ein durch bloßes Verreiben von Sulfantimonit $Sb_2S_3 \cdot 3Ag_2S$ mit Antimonsulfid dargestelltes mechanisches Gemisch (Versuch 3) sich ganz ebenso verhält wie die aus der Schmelze erhaltenen Produkte, so wird man, wie auch das mikroskopische Bild bestätigte, schließen dürfen, daß die dargestellten Miargyritpräparate nicht völlig homogen waren, sondern unverbundenes Antimonsulfid enthielten, und daß auf dessen Gegenwart all die Erscheinungen zurückzuführen sind, in denen das Verhalten der Substanz von dem einer rein elektrolytisch leitenden Verbindung abweicht. Wir sind nach allem, was wir in diesem Zusammenhange beobachten konnten, jedenfalls geneigt, wenn wir es auch nicht streng beweisen konnten, den reinen Miargyrit genau wie den Pyrargyrit als reinen Ionenleiter anzusehen.

Silbersulfarsenit.

Von den beiden aus Schmelzen von Silber- und Arsensulfid darstellbaren, den Sulfantimoniten analog zusammengesetzten Silbersulfarseniten haben wir nur das eine, dem Pyrargyrit entsprechende, das auch in der Natur als Proustit, $As_2S_3 \cdot 3Ag_2S$, vorkommt, untersucht. Die Verbindung ist, wenn auch nicht ohne Schwierigkeit, durch Zusammenschmelzen der reinen Komponenten unter Stickstoff,

Pulvern und mehrfach wiederholtes Umschmelzen in Form einer tiefdunkelroten, deutlich kristallinen Masse rein zu erhalten. Sie schmilzt scharf bei 490°; bei längerem Erhitzen machen sich jedoch schon bei erheblich niedrigeren Temperaturen, etwa von 250° an, deutliche Anzeichen von Zersetzung bemerkbar.

Die Untersuchung in der Kombination $\overset{-}{\text{Pt}}$–AgJ–Ag_2S–Ag_3AsS_3–Ag_3AsS_3–Ag_3AsS_3–AgJ–$\overset{+}{\text{Ag}}$ ergab — das Versuchsbild war genau dasselbe wie bei dem reinen Sulfantimonit Ag_3SbS_3, so daß sich seine Darstellung im einzelnen hier erübrigt — daß auch diese Verbindung einen rein elektrolytischen Leiter, in dem ausschließlich Silberionen wandern, darstellt.

Zusammenfassung.

Es wurde für eine Reihe von Schwermetallsulfiden, deren Verhalten es ungewiß erscheinen ließ, ob man es bei ihnen mit rein metallischen oder, wenigstens teilweise, elektrolytischen Leitern zu tun hat, der Beweis erbracht, daß es sich unzweifelhaft um rein metallische Leiter handelt. Dies gilt besonders für das Antimontrisulfid, Molybdändisulfid, Zinnsulfid und Bleisulfid, es gilt aber auch für das durchsichtige, bei niederer Temperatur isolierende Cadmiumsulfid. Rotes Antimontrisulfid und Arsensulfid bleiben in reinem Zustande bis zum Umwandlungs- bzw. Schmelzpunkt Isolatoren. Schwefelsilber und Kupfersulfür sind unter den Schwermetallsulfiden die einzigen elektrolytischen bzw. (in der β-Modifikation) gemischten Leiter.

Die komplexen Silbersulfantimonite und -sulfarsenite (Pyrargyrit Ag_3SbS_3, Miargyrit $AgSbS_2$, Proustit Ag_3AsS_3) schließen sich hinsichtlich ihres Leitvermögens dem α-Schwefelsilber an: sie sind im reinen Zustande reine Ionenleiter, in denen nur die Silberionen beweglich sind. Die Schwefelantimon- und Schwefelarsenkomplexe haben an der Leitung keinerlei Anteil; Gegenwart von unverbundenem Schwefelantimon (Schwefelarsen) in der komplexen Verbindung bewirkt beim Stromdurchgange dauernde Zersetzungen im Innern des Leiters.

Halle, *Physikalisch-chemisches Laboratorium des Chemischen Instituts der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Dezember 1926.

Über den Nachweis des Thoriums in den Glühfäden fertiger Vakuumlampen.

Von P. Selényi.

Mit 2 Figuren im Text.

1. Bekanntlich wird in der Glühlampenfabrikation Thoriumoxyd dem Wolframmetall beigegeben, um die Rekristallisation der Glühfäden zu verhindern; infolgedessen ist es keine seltene Aufgabe, den Thoriumgehalt des Glühfadens bestimmen zu müssen.

Die zu diesem Zwecke allgemein verwendete chemische Methode besteht darin, daß man das zu prüfende Wolframmetall im elektrischen Ofen in strömendem HCl bzw. Cl-Strom verflüchtigt, wobei das Thoriumoxyd zurückbleibt. — Die Umständlichkeit dieses Verfahrens führte zu Versuchen, deren Zweck es war, den Thoriumgehalt mit Hilfe der erhöhten Elektronenemission des thorhaltigen Wolframs[1]) in der Lampe selbst nachzuweisen. — Im Laufe unserer gemeinschaftlichen Arbeit „Über die in Vakuumlampen bestehenden Thermionenströme usw.[2]) hat Herr Ing. Rostás die interessante Beobachtung gemacht, daß die Elektronenemission des Glühfadens sich einfach nachweisen läßt, wenn man die Lampe in Stanniol einwickelt und diese Hülle durch ein Galvanometer mit dem positiven Lampenpol verbindet (s. Fig. 1). Wurde die Lampe eingeschaltet, so erwärmte sich der Kolben bald ziemlich stark, und das Glas wurde so weit leitend, daß der zu dem Kolben als Anode fließende Elektronenstrom im Galvanometer einen sehr merklichen Ausschlag verursachte.

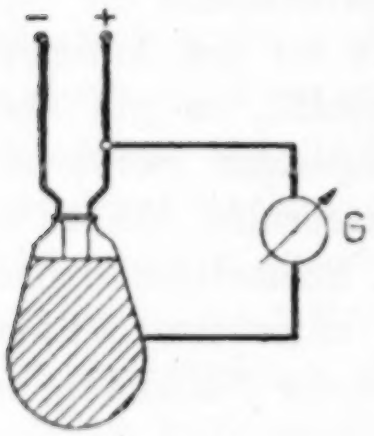


Fig. 1.

Durch diese Beobachtung ist also die Möglichkeit gegeben, die Elektronenemission des Glühfadens einer jeden Vakuumlampe auf einfache Weise messen zu können; es war aber doch nicht ohne

---

[1]) I. Langmuir, *Phys. Rev.* (II) **22** (1923), 357.

[2]) *Z. f. techn. Phys.* **5** (1924), 412.

weiteres klar, daß unter diesen Umständen auch die erhöhte Emission des sogenannten thorierten Wolframfadens zum Vorschein zu bringen ist. Denn der thorhaltige Faden ist gegenüber den geringsten Gasresten, insbesondere gegenüber Spuren von Sauerstoff so empfindlich,[1]) daß man nicht mit Gewißheit darauf rechnen kann, daß in einer Lampe mit nicht besonders gutem Vakuum durch die bekannte Wärmebehandlung des Fadens das „Aktivieren" desselben hervorzubringen ist.

Es ist dies aber infolge eines glücklichen Umstandes, worüber wir uns weiter unten auslassen, doch der Fall.

2. Die diesbezüglichen Versuche wurden mit der auf Figur 2 dargestellten Anordnung ausgeführt. Die Lampe wurde in einem Luftbad L von etwa 150° C untergebracht, um die erhöhte Kolbentemperatur unabhängig von der jeweiligen Strombelastung der Lampe aufrecht erhalten zu können. Es ist wichtig, als Überzug Staniol zu benützen; dieses brennt sich sozusagen an den Kolben an und sichert einen sehr guten Kontakt mit der Glasoberfläche. Um möglichst die Sättigungsstromstärke zu erhalten, wurde dem Kolben eine Spannung von + 300 V gegenüber dem negativen Fadenende erteilt; als Strommeßinstrument wurde ein Millivoltmeter G von Siemens ($1^0 = 1{,}33 \cdot 10^{-7}$ A) mit entsprechenden Nebenschlüssen verwendet; das Voltmeter V mißt die Lampenspannung.

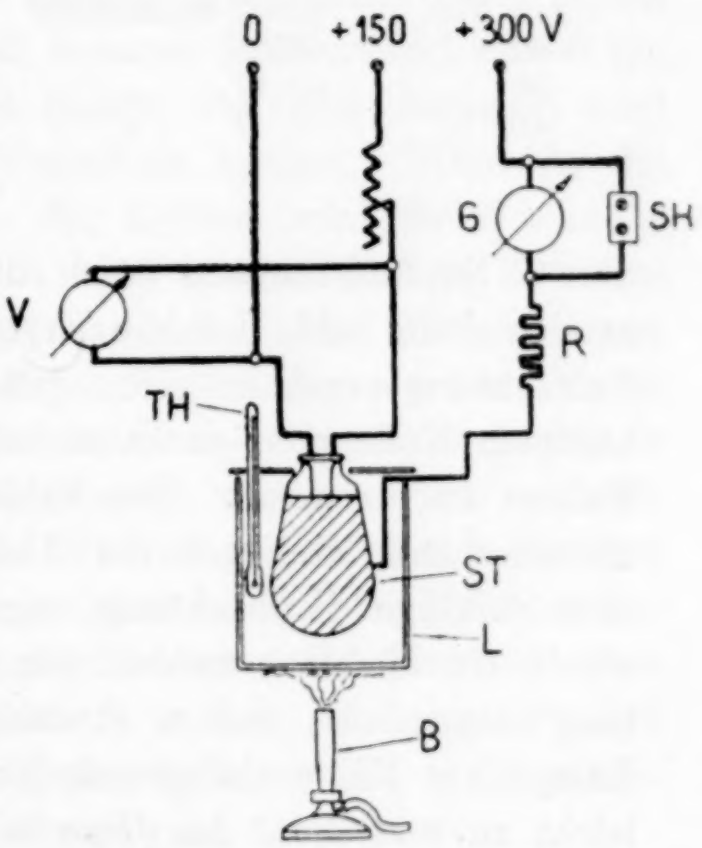


Fig. 2.

Schon die ersten Versuche zeigten den recht merklichen Unterschied in dem Verhalten von Lampen mit thorhaltigem und mit thorfreiem Faden. Wird die Lampe etwa auf ihre Nennspannung eingeschaltet, so steigt der Elektronenstrom bei beiden Lampengattungen von ganz kleinen Beträgen beginnend in einigen Minuten auf ganz beträchtliche Werte (bis zu 20 Milliampere bei manchen Typen) an; vermindert man aber jetzt die Lampenspannung, so nimmt

[1]) Langmuir, l. c. S. 359.

die Elektronenstromstärke in der Lampe mit aktivem, thoriertem Draht nur sehr allmählich ab und beträgt noch bei etwa 40% Nennspannung einige hundert bis einige tausend Skalenteile; bei Lampen mit nicht thorierten (bzw. nicht aktiven) Fäden fällt dagegen die Elektronenstromstärke sehr rapid ab, und bei der erwähnten Spannung beträgt sie nur noch wenige Skalenteile.

Als typisches Beispiel sollen folgende Zahlenwerte mitgeteilt werden:

110/25 W Vakuumspirallampe mit thorfreiem Draht		220/25 W Vakuumlampe, mit thorhaltigem, gestrecktem Draht	
Lampenspannung	Elektronenstrom	Lampenspannung	Elektronenstrom
110 Volt	16500 Skalenteile	200 Volt	> 60000 Skalenteile
60 „	5000 „	160 „	54000 „
50 „	47 „	140 „	37000 „
40 „	5 „	120 „	16500 „
		100 „	3600 „
		80 „	200 „

3. So überzeugend auch diese ersten Versuche waren, zeigte es sich doch bald, daß die Ergebnisse schwanken, und bei näherer Betrachtung ergab es sich, daß insbesondere in Lampen mit bleihaltigem Kolbenglas es kaum möglich war, den aktiven Zustand des Fadens zu erreichen. Die Erklärung hierfür, sowie für das ebenso überraschende Gelingen der Aktivität in den anderen Lampen, hat eine zufällige Beobachtung ergeben. Aus einer „aktiven“ Lampe wurde ein Elektronenstrom von einigen Milliampere einige Minuten lang entnommen, und es erschien dann an der kältesten Stelle der Lampe am Halse ein spiegelnder Belag von Natrium. Dies ist auch leicht zu verstehen: das Glas leitet elektrolytisch und jeder Strom, welcher durch den Kolben geleitet wird, führt die äquivalente Menge von Natrium in die Lampe hinein. Es war nun naheliegend, daß dieses hineinelektrolysierte Natrium hier eine wichtige Rolle spielt: es bindet die Spuren von Sauerstoff und ermöglicht so die Ausbildung der aktiven Thoriumfläche am Draht.

Die Richtigkeit dieser Annahme wurde durch folgenden Versuch kontrolliert: Es wurden einige 220 Volt/25 Watt-Lampen mit thoriumhaltigem Draht und bleifreiem Kolben angefertigt, die noch eine dritte, isoliert eingeführte Elektrode besaßen. Es wurde eine solche Lampe eingeschaltet und der Elektronenstrom mit Hilfe dieser dritten Elektrode gemessen — so daß der Elektronenstrom die Kolbenwand nicht passierte. Man erhielt bei 200 Volt eine Stromstärke von mehr als 20000 Skalenteilen, bei 140 Volt dagegen nur eine von 110. Jetzt wurde die Stanniolhülle als Anode benützt

und so ein Strom von 20—30000 Skalenteilen eine Minute lang durch das Kolbenglas geleitet. Es betrug dann der Elektronenstrom bei 140 Volt schon 6000°, bei 120 Volt dagegen nur 115°. Dann wurde die Elektrolyse noch eine Minute lang fortgesetzt, und dann wurden schon bei 100 Volt 3600° Elektronenstrom erhalten.

Dieser Versuch wurde öfters mit demselben Ergebnisse wiederholt: solange nicht eine gewisse Strommenge, also die äquivalente Menge Natrium (etwa $^1/_{10}$ mg bei diesem Versuch) durch den Kolben geleitet wurde, war der Faden nicht zu aktivieren.

Auch das Verhalten der Lampen mit bleihaltigen Kolben stimmt hiermit überein. Bei diesen wird nämlich das hineinelektrolysierte Natrium nicht frei, sondern an der inneren Kolbenwand wieder gebunden, indem die entsprechende Menge von Blei reduziert wird und als brauner Überzug zum Vorschein kommt. Wird da die Elektrolyse länger fortgesetzt — der Kolben wird dabei beinahe undurchsichtig —, so gelangt doch eine gewisse Menge Natriumdampf in den Gasraum der Lampe, und der Faden läßt sich dann aktivieren, weil eben die Sauerstoffspuren gebunden werden. Sonst ist aber das Vakuum in einer solchen Lampe gar nicht hoch; es wird sogar bei der Elektrolyse zuerst stark verschlechtert, weil die an der inneren Glasfläche haftende Wasserhaut durch das Natrium zersetzt wird.[1]) Trotzdem zeigt der aktivierte Faden gegenüber der Anodenspannung keine große Empfindlichkeit. Es bestehen eben die Gasreste wesentlich aus Wasserstoff, und es ist bekannt[2]), daß das Ionenbombardement in einer Wasserstoffatmosphäre die aktive Thoriumschicht nicht zu zerstören vermag.

Zuletzt soll noch darauf hingewiesen werden, daß in der auf Fig. 1 dargestellten Anordnung eine jede Vakuumlampe sich als Gleichrichter verwenden läßt. Eine 110 Volt/40 Watt-Lampe liefert z. B., an eine Wechselstromquelle von 110 V angeschlossen, einen gleichgerichteten Strom von rund 4 Milliampere, aber nur eine beschränkte Zeit hindurch, denn mit fortschreitender Elektrolyse wird die äußere Kolbenfläche an Natrium immer ärmer, es bildet sich daran bekanntlich eine Schicht von allmählich zunehmendem Widerstande, und die Stärke des gleichgerichteten Stromes sinkt asymptotisch zu Null herab. Es können insgesamt etwa 15 Milliamperestunden aus einer Lampe entnommen werden. An eine praktische Anwendung

---

[1]) Pirani u. Lax, *Z. f. techn. Phys.* 3 (1923), 232, 922.

[2]) Kingdon u. Langumir, *Phys. Rev.* (II) 22 (1923), 148.

kann man also nicht denken, um so besser ist aber diese Anordnung für Demonstrationszwecke zu verwerten. Bringt man die Lampe coaxial in das Innere einer Spule und erzeugt in dieser ein magnetisches Feld, so kann man auch die Abnahme der Elektronenstromstärke mit zunehmender Feldstärke (Magnetron) schön demonstrieren.

Zusammenfassung.

1. Die Elektronenemission des Glühfadens einer jeden Vakuumlampe läßt sich leicht mit Hilfe einer äußeren Anode (Stanniolhülle um den Kolben), die man durch ein Strommeßinstrument mit dem positiven Lampenpol verbindet, messen.

Der Elektronenstrom, der eine Stärke von mehreren Milliampere erreichen kann, fließt dann durch das infolge Erwärmung leitend gewordene Kolbenglas und bringt die äquivalente Menge Natrium in die Lampe hinein.

2. Wird die Lampe in diesem Zustande mit 30—40% ihrer Nennspannung gebrannt, so zeigt sich der bezeichnende Unterschied zwischen thorhaltigem und nicht thorhaltigem Draht: erster emittiert noch stark, der letztere kaum merkbar.

3. In der oben beschriebenen Anordnung kann eine jede Vakuumlampe als Gleichrichter verwendet werden.

Ujpest, *Forschungslaboratorium Tungsram der Vereinigten Glühlampen- und Elektrizitäts-A.-G. Ujpest bei Budapest, den 9. Dezbr. 1926.*

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Januar 1927.

Über Gleichgewichte zwischen geschmolzenen Metallen und Salzen.

Von C. Tubandt und Ernst Münzing.

Mit 2 Figuren im Text.

Bei Gelegenheit von Versuchen, aus Mischungen geschmolzener Salze die Metalle abzuscheiden, sahen wir uns veranlaßt, auch einige der Gleichgewichte zu untersuchen, die sich zwischen Gemischen zweier Metalle und denen ihrer Halogensalze einstellen. Wenn es dabei auch nicht im Plane unserer Arbeiten lag, diese Gleichgewichte eingehender zu studieren, so sind die Untersuchungen bei den beiden Reaktionen

$$Pb + 2\,AgCl \rightleftharpoons 2\,Ag + PbCl_2$$

und

$$Cu + AgCl \rightleftharpoons Ag + CuCl$$

doch so weit geführt worden, um die bestehenden Verhältnisse einigermaßen übersehen zu lassen, im besonderen eine Prüfung zu ermöglichen, wie weit die beobachteten Gleichgewichte, für die das gewöhnliche Massenwirkungsgesetz nicht gilt, sich der von R. Lorenz[1]) aus der van der Waals–van Laar'schen Theorie der Dampfspannungen binärer flüssiger Gemische abgeleiteten Massenwirkungsformel für kondensierte Systeme anpassen. In eine nähere Erörterung der sich dabei ergebenden Fragen soll nicht eingegangen werden; dazu sind unsere Untersuchungen nicht überall ausführlich genug. Wir beschränken uns im wesentlichen auf eine kurze Wiedergabe der Beobachtungen, die angesichts der Tatsache, daß bisher nur wenige derartige Gleichgewichte untersucht worden sind, des Interesses nicht entbehren dürften.

Das Gleichgewicht Blei, Silber, Bleichlorid, Silberchlorid.

Silber und Blei sind im Schmelzfluß in allen Verhältnissen mischbar; beim Erstarren der Gemische werden keine Verbindungen ausgeschieden. Für Mischungen von Silberchlorid und Bleichlorid

[1]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **134** (1924), 105; **138** (1924), 285.

gilt dasselbe. Die Gleichgewichtsmessungen wurden bei 1000° und 800° vorgenommen. Dem hohen Schmelzpunkt des Silbers (962°) entsprechend, konnten sie mit homogener Metallphase nur bei der ersten der beiden Temperaturen über die ganze Mischungsreihe fortgesetzt werden. Bei 800° war dies, wie das Zustandsdiagramm der beiden Metalle zeigt, nur noch bis hinauf zu etwa 80 Atomprozenten Silber im Regulus möglich. Einige zur weiteren Prüfung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichte bis hinab zu 500° ausgeführte Versuche beschränken sich auf einige wenige Konzentrationen im Gebiete geringeren Silbergehaltes.

Die Versuche wurden nach der Schüttelmethode von Lorenz [1]) ausgeführt, nur wurden an Stelle von Reaktionsgefäßen aus Glas solche aus Quarz verwendet. Quarzglas wird, auch bei den höchsten von uns angewandten Versuchstemperaturen, von den Salzgemischen, vorausgesetzt daß sie oxydfrei sind, nicht merklich angegriffen. Um solche oxydfreie Schmelzen zu erhalten, müssen die verwendeten Salze vollkommen wasserfrei sein, was bei dem Bleichlorid bekanntlich nur durch ganz langsames, schließlich bis über den Schmelzpunkt fortgesetztes Erhitzen in völlig trockenem Chlorwasserstoffstrom erreichbar ist. Durch die Verwendung von Quarzglas sahen wir uns veranlaßt, die zu den Versuchen benutzten Substanzmengen nicht größer zu nehmen, als ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit der Versuchsresultate nötig erschien; sie betrugen bei den Salzen 5 bis 20 g, bei den Metallen 3 bis 12 g. Die Länge der 1 bis 1,5 cm weiten Quarzglasröhrchen wurde so bemessen, daß sie von der Substanz möglichst voll gefüllt waren; aus dem kleinen, noch frei bleibenden Raume wurde die Luft vor dem Zuschmelzen der Röhrchen im Knallgasgebläse durch Stickstoff verdrängt.

Die Gleichgewichte stellen sich, vorausgesetzt daß alles geschmolzen ist, beim Schütteln sehr rasch ein. Wir haben, um uns in jedem Falle an dem Verhalten des Quarzglases gegen die Schmelze von deren Oxydfreiheit zu überzeugen, trotzdem immer 30 Minuten lang geschüttelt. Da, wie sich bald herausstellte, die Gleichgewichte von der Temperatur merklich beeinflußt werden, muß die Abkühlung der Schmelzen so rasch als möglich erfolgen. In allen Fällen, wo die Abschreckung nur mangelhaft gelang, waren stets nicht unbeträchtliche Verschiebungen festzustellen. Die Reproduzierbarkeit der einzelnen Versuche war überraschend gut. Größere, die

[1]) Lorenz, Fraenkel und Silberstein, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **131** (1923), 248.

Analysenfehler wesentlich überschreitende Abweichungen wurden nur bei solchen Versuchen angetroffen, die aus irgendeinem anderen feststellbaren Grunde ohnehin schon zu beanstanden waren.

Das Gleichgewicht stellt sich von beiden Seiten der Reaktion her ein. Es ist dazu jedoch zu bemerken, daß bei der Umsetzung von reinem Silber mit Bleichlorid das Gleichgewicht nur erreicht wird, wenn die Versuchstemperatur oberhalb des Silberschmelzpunktes liegt. Festes Silber reagiert mit geschmolzenem Bleichlorid nicht oder doch nur sehr langsam; bei 900° konnte noch nach zweistündigem Schütteln nur ein ganz geringer Angriff des Silbers beobachtet werden.

Zur Bestimmung der Gleichgewichte wurde immer nur der Regulus analysiert. Das Silber wurde elektroanalytisch (aus schwefelsaurer Lösung), wenn wenig Blei zugegen war, auch maßanalytisch (nach VOLHARD), das Blei als Sulfat bestimmt.

Tabelle 1.

1000°				800°			
Atom % Ag in der Metallphase	Mol % AgCl in der Salzphase	Atom % Ag in der Metallphase	Mol % AgCl in der Salzphase	Atom % Ag in der Metallphase	Mol % AgCl in der Salzphase	Atom % Ag in der Metallphase	Mol % AgCl in der Salzphase
99,4	85,7	90,3	30,6	58,4	10,0	79,2	8,4
98,9	69,7	90,2	30,5	57,7	10,2	78,9	8,2
98,1	56,7	88,0	26,1	50,1	7,9	63,7	5,2
97,4	51,1	87,2	24,9	41,1	6,6	43,5	4,2
95,9	44,4	75,2	14,7	17,0	3,0	15,8	2,5
94,4	39,7	73,4	14,5	14,1	2,6		
93,2	36,0	66,8	12,2	6,8	2,6		

Die Versuchsresultate sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt, Fig. 1 gibt ihre graphische Darstellung. Die Gleichgewichtsisotherme bei 1000° ist mit I, die bei 800° mit II bezeichnet, die Punkte + und ⊕ bezeichnen Einzelmessungen bei 700 bzw. 600°. Der Punkt *A* auf der 1000°-Kurve kennzeichnet das Gleichgewicht, das sich einstellt, wenn von äquivalenten Mengen von Silber und Bleichlorid oder von Blei und Silberchlorid ausgegangen wird. Das unterhalb von *A* liegende Kurvenstück umfaßt die Gleichgewichte, die man erhält, wenn im Ausgangsgemisch mehr Blei als ein Grammatom auf zwei Grammol Silberchlorid oder weniger als zwei Grammatome Silber auf ein Grammol Bleichlorid vorhanden sind;

das oberhalb von *A* liegende Kurvenstück diejenigen Gleichgewichte, wo umgekehrte Verhältnisse vorliegen. Der Verlauf der Kurve läßt sich auf der Seite des reinen Silbers experimentell ohne Schwierigkeit bis nahe zu ihrer Einmündung in den Punkt 100% Ag / 100% AgCl verfolgen. Das Verhältnis [Ag]/[Pb] wird danach erst unendlich, wenn $[PbCl_2]/[AgCl]$ gleich Null wird. Mit geringerer Sicherheit ist das andere Ende der Kurve festlegbar; wir glauben jedoch, den Punkt 6,8% Ag / 2,6% AgCl noch als einigermaßen sicher bezeichnen zu dürfen. Es kann danach als ziemlich wahrscheinlich angenommen

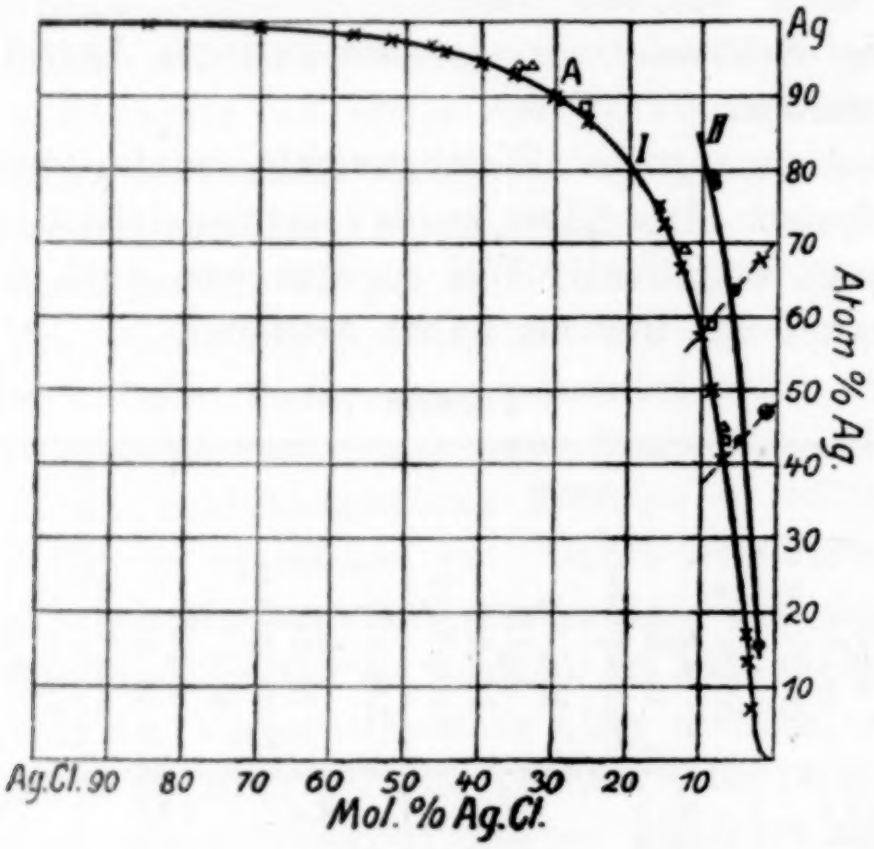


Fig. 1.

werden, daß an diesem Ende die Gleichgewichtskurve in geringem Abstand von der Ordinate dieser ein Stück annähernd parallel verläuft, um schließlich kurz vor ihrem Ende nach dem Punkte 100% Pb / 100% $PbCl_2$ umzubiegen. Die Kurve würde danach einen Wendepunkt aufweisen, wie er von Lorenz bei den Gleichgewichtskurven aller drei von ihm und seinen Mitarbeitern bisher untersuchten Systeme[1]) gefunden wurde und als derartigen Kurven eigentümlich angesehen wird.

Im Gegensatz zu den von Lorenz untersuchten Systemen fanden wir die Gleichgewichte im vorliegenden Falle merklich abhängig von

---

[1]) Lorenz, Fraenkel und Silberstein, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **131** (1923), 247; **137** (1924), 205; Lorenz, Fraenkel und Ganz, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **153** (1926), 281.

der Temperatur. Die 800°-Isotherme zeigt auf der genauerer experimenteller Bestimmung zugängigen Strecke zwischen den beiden Punkten 79,2% Ag/8,4% AgCl und 15,8% Ag/2,5% AgCl einen ganz ähnlichen Verlauf wie bei 1000°. Das Gleichgewicht erscheint jedoch bei gleichen Ausgangsmengen deutlich zugunsten höheren Silbergehaltes der Metallphase und entsprechend größeren Bleichloridgehaltes der Salzphase verschoben. Noch deutlicher tritt der Einfluß

Tabelle 2.

Temp.	Atom % Ag in der Metallphase	Mol % AgCl in der Salzphase	Temp.	Atom % Ag in der Metallphase	Mol % AgCl in der Salzphase
1000°	57,7	10,2	1000°	17,0	3,0
800°	63,7	5,2	500°	19,2	1,1
700°	66,7	1,8			
1000°	41,1	6,6	1000°	14,1	2,6
700°	45,2	3,2	600°	17,1	1,0
600°	47,2	1,5	500°	18,0	0,9

der Temperatur auf die Gleichgewichte bei den in Tabelle 2 vereinigten, Temperaturintervalle bis 500° umfassenden Versuchen hervor. Es sind dort für vier verschiedene Ausgangsmengen die Gleichgewichte angegeben, die man für jede derselben bei verschiedenen Temperaturen erhält. Wie man sieht, gibt z. B. dasselbe Gemisch, das bei 1000° zu dem Gleichgewichtspunkte 57,7% Ag/10,2% AgCl führt, bei 700° den Punkt 66,7% Ag/1,8% AgCl, d. h. also, der Silbergehalt der Metallphase erscheint bei um 300° niedrigerer Temperatur um 11 Atomprozente, der Bleichloridgehalt der Salzphase um 8,4 Molprozent erhöht. Mit wachsendem Überschuß des Bleis über das Äquivalentverhältnis von Blei und Silberchlorid im Ausgangsgemisch rücken die Gleichgewichte bei verschiedenen Temperaturen schließlich zwar ziemlich nahe aneinander heran, der Unterschied bleibt aber auch bei dem bleireichsten der untersuchten Gemische noch immer größer, als die normalen Versuchsfehler betragen; auch zeigen die Verschiebungen alle nach derselben Richtung. Eintragung der gefundenen Zahlenwerte in das Diagramm (Fig. 1) zeigt, daß die Gleichgewichte sich mit der Temperatur annähernd auf geraden Linien verschieben.

Es wurden schließlich auch einige Versuche angestellt, durch die ermittelt werden sollte, wie sich das Gleichgewicht einer Verdünnung der Salzphase durch ein indifferentes Salz gegenüber ver-

hält. Ein solches indifferentes Salz ist in dem Natriumchlorid gegeben, das den bekannten Zustandsdiagrammen zufolge weder mit Bleichlorid noch mit Silberchlorid Verbindungen bildet. Bei dem gleichfalls als Verdünnungsmittel verwendeten Kaliumchlorid liegen die Verhältnisse insofern etwas anders, als von ihm mit Silberchlorid zwar ebenfalls keine Verbindungen existieren, wohl aber mit Bleichlorid, die, wenn sie auch in der Schmelze noch fortexistieren sollten, wie das nach LORENZ wahrscheinlich ist, das Gleichgewicht verschieben müßten. Die Versuche ergaben, daß beide Salze sich indifferent verhalten. Wie die gleichfalls in Fig. 1 eingetragenen, mit Zusätzen bis 1,5 Mol Natriumchlorid bzw. 1 Mol Kaliumchlorid auf 1 Mol Bleichlorid erhaltenen Gleichgewichte — die Versuche mit Natriumchlorid sind durch kleine Quadrate, die mit Kaliumchlorid durch kleine Dreiecke bezeichnet — erkennen lassen, ist die Verdünnung der Salzphase in beiden Fällen mit nur ganz geringfügigen, die gewöhnlichen Versuchsfehler nur wenig überschreitenden Verschiebungen der Gleichgewichte verbunden. Diese Unabhängigkeit des Gleichgewichtes von der Verdünnung führt zu dem Schluß, daß die Reaktion sich gemäß der Gleichung

$$Pb + Ag_2Cl_2 \rightleftarrows 2\,Ag + PbCl_2$$

vollziehen, dem Silberchlorid in der Schmelze also die Formel Ag_2Cl_2 zugeschrieben werden muß. Es würde sich somit für den Molekularzustand des geschmolzenen Silberchlorids dasselbe ergeben, wozu auf Grund von Gleichgewichtsmessungen in Salzschmelzen schon LORENZ und Mitarbeiter bezüglich des Thalliumchlorids, JELLINEK und WOLFF[1]) bezüglich der Alkalichloride gelangten. Bei letztgenannten Autoren findet man auch wieder eine eingehendere Diskussion darüber, wie weit ein solcher Schluß auf die Assoziation der einwertigen Halogensalze sich mit der aus ihrer hohen elektrischen Leitfähigkeit zu folgernden beträchtlichen Dissoziation in Einklang bringen läßt. Wenn anderseits das Kaliumchlorid trotz seiner Fähigkeit, mit Bleichlorid Komplexverbindungen zu bilden, sich hier ebenfalls als völlig indifferentes Lösungsmittel erweist, so wird man das als einen Hinweis darauf betrachten können, daß solche Verbindungen, auch wenn sie in der Schmelze bei niedrigeren Temperaturen vielleicht noch fortexistieren mögen, bei Temperaturen von 1000° jedenfalls nicht mehr beständig sind.

---

[1]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **146** (1925), 352.

Das einfache Massenwirkungsgesetz ist auf das vorliegende Gleichgewicht nicht anwendbar. Dagegen lassen sich die beobachteten Werte durch die LORENZ'sche Massenwirkungsformel für kondensierte Systeme recht gut wiedergeben. Schreibt man diese in der Form

$$\log \frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y} = \log K + \beta \underbrace{\frac{x^2 - \frac{(1-x)^2}{1+r}}{(1+rx)^2}}_{c} - \beta' \underbrace{\frac{y^2 - \frac{(1-y)^2}{1+r'}}{(1+r'y)^2}}_{d} \quad (1)$$

so erhält man für $\log K$ durch alle Konzentrationen hindurch auf das Beste übereinstimmende Werte. Die Rechnungsdaten sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Sie sind entsprechend dem auf Seite 328 angeführten experimentellen Befund für das Gleichgewicht

$$Pb + Ag_2Cl_2 \rightleftarrows 2Ag + PbCl_2$$

berechnet worden. Bei der Berechnung wurden die Konstanten

$$r = \frac{b_2 - b_1}{b_1} = \frac{19{,}4 - 11{,}34}{11{,}34} = 0{,}7108\,,$$

$$r' = \frac{b_4 - b_3}{b_3} = \frac{56{,}64 - 59{,}1}{59{,}1} = -\,0{,}042$$

gesetzt, deren Einführung in die Gleichgewichtsmessungen dann weiter ergibt

$$\beta = 0{,}7510\,, \qquad \beta' = -\,0{,}2003\,.$$

Tabelle 3.

Ag x	Pb $1-x$	Ag_2Cl_2 y	$PbCl_2$ $1-y$	C	$\log C$	$2(x-y)$	K'	c	d	$\log K$	K
0,950	0,050	0,260	0,740	54,0	1,7124	1,380	**1,132**	+0,320	−0,493	1,571	**37,2**
0,900	0,100	0,175	0,825	44,9	1,6523	1,450	**1,022**	+0,299	−0,709	1,570	**37,2**
0,850	0,150	0,121	0,879	41,3	1,6159	1,458	**0,985**	+0,274	−0,800	1,573	**37,4**
0,800	0,200	0,090	0,910	40,4	1,6063	1,420	**0,994**	+0,266	−0,841	1,578	**37,8**
0,750	0,250	0,076	0,924	36,6	1,5634	1,348	**0,978**	+0,225	−0,888	1,572	**37,3**
0,700	0,300	0,064	0,936	34,1	1,5327	1,272	**0,980**	+0,195	−0,923	1,572	**37,3**
0,650	0,350	0,054	0,946	32,5	1,5119	1,192	**0,995**	+0,165	−0,935	1,575	**37,6**
0,600	0,400	0,047	0,953	30,5	1,4843	1,106	**1,004**	+0,131	−0,946	1,576	**37,7**
0,550	0,450	0,041	0,959	28,5	1,4548	1,018	**1,012**	+0,096	−0,957	1,575	**37,6**
0,500	0,500	0,036	0,964	26,8	1,4281	0,928	**1,026**	+0,057	−0,970	1,579	**37,9**
0,450	0,550	0,032	0,968	24,7	1,3927	0,838	**1,029**	+0,014	−0,977	1,578	**37,9**
0,400	0,600	0,029	0,971	22,3	1,3483	0,742	**1,026**	−0,036	−0,982	1,572	**37,3**
0,350	0,650	0,025	0,975	20,9	1,3201	0,650	**1,039**	−0,078	−0,993	1,579	**37,9**
0,300	0,700	0,022	0,978	19,0	1,2787	0,556	**1,042**	−0,133	−1,001	1,577	**37,7**
0,250	0,750	0,019	0,981	17,2	1,2355	0,462	**1,035**	−0,189	−1,006	1,578	**37,8**
0,200	0,800	0,016	0,984	15,4	1,1875	0,368	**1,028**	−0,257	−1,010	1,578	**37,8**

Wir haben auch geprüft, ob sich die beobachteten Gleichgewichte auch durch die einfachere von LORENZ aus den DUHEM-MARGULES'schen Formeln für die isothermen Dampfspannungen abgeleitete, bisher jedoch nur bei dem Gleichgewicht (Cd, Pb, $CdCl_2$, $PbCl_2$) anwendbar gefundene Massenwirkungsformel

$$\frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y} e^{-2(x-y)} = \text{const} \qquad (2)$$

berechnen läßt. Das ist tatsächlich der Fall. Man erhält, wie gleichfalls aus Tabelle 3 ersichtlich ist, für die Konstante K' der umgeformten Gleichung (2)

$$\log C - u \log e = K', \qquad (3)$$

worin $C = \frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y}$ und $u = -2(x-y)$ zu setzen ist, Werte von überraschend guter Konstanz.

Das Gleichgewicht Kupfer, Silber, Kupferchlorür, Silberchlorid.

Wie die Zustandsdiagramme von Kupfer und Silber und von Kupferchlorür und Silberchlorid zeigen, sind die beiden Metalle, wie auch die beiden Salze in geschmolzenem Zustande vollständig mischbar; beide Stoffpaare scheiden beim Erstarren keine Verbindungen aus. Die Gleichgewichtsmessungen wurden bei 1100° in gleicher Versuchsanordnung wie bei dem vorher behandelten Systeme ausgeführt. Die Zahl der Versuche ist nicht sehr groß, erscheint jedoch ausreichend, den Verlauf der Gleichgewichtskurve mit einiger Sicherheit festzulegen. Die Reproduzierbarkeit der einzelnen Versuche war im allgemeinen befriedigend; verschiedentlich wurden bei ganz gleich angesetzten Versuchen aber auch Abweichungen beobachtet, die die Analysenfehler beträchtlich überschritten. Ein größerer Teil ging dadurch verloren, daß die Quarzröhrchen dem bei höheren Kupferchlorürgehalt des Reaktionsgemisches in ihnen entstehenden Druck nicht mehr standzuhalten vermochten. Analysiert wurde wieder nur der Regulus; die Bestimmung der beiden Metalle erfolgte durch Elektroanalyse in schwefelsaurer Lösung.

In Tabelle 4 sind die Versuchsdaten eingetragen, nach denen die Gleichgewichtskurve in Fig. 2 gezeichnet wurde. Das Endstück der Kurve an der Seite des reinen Kupfers konnte experimentell nicht festgelegt werden, doch läßt sich auch hier wieder aus der Lage der beiden letzten auf dieser Seite bestimmten Punkte ent-

nehmen, daß auf diesem letzten Kurvenstück ein Wendepunkt liegen muß. Der Punkt *A* (70,7% Ag/32,1% AgCl) bezeichnet den Äquivalentpunkt.

Tabelle 4.

Atom % Ag in der Metallphase	Mol % AgCl in der Salzphase	Atom % Ag in der Metallphase	Mol % AgCl in der Salzphase	Atom % Ag in der Metallphase	Mol % AgCl in der Salzphase
98,9	83,3	70,7	32,1	51,9	24,5
90,6	55,0	70,5	33,1	43,8	21,8
76,7	37,9	67,1	32,0	19,8	14,6
72,4	37,4	52,0	20,9	15,2	14,0

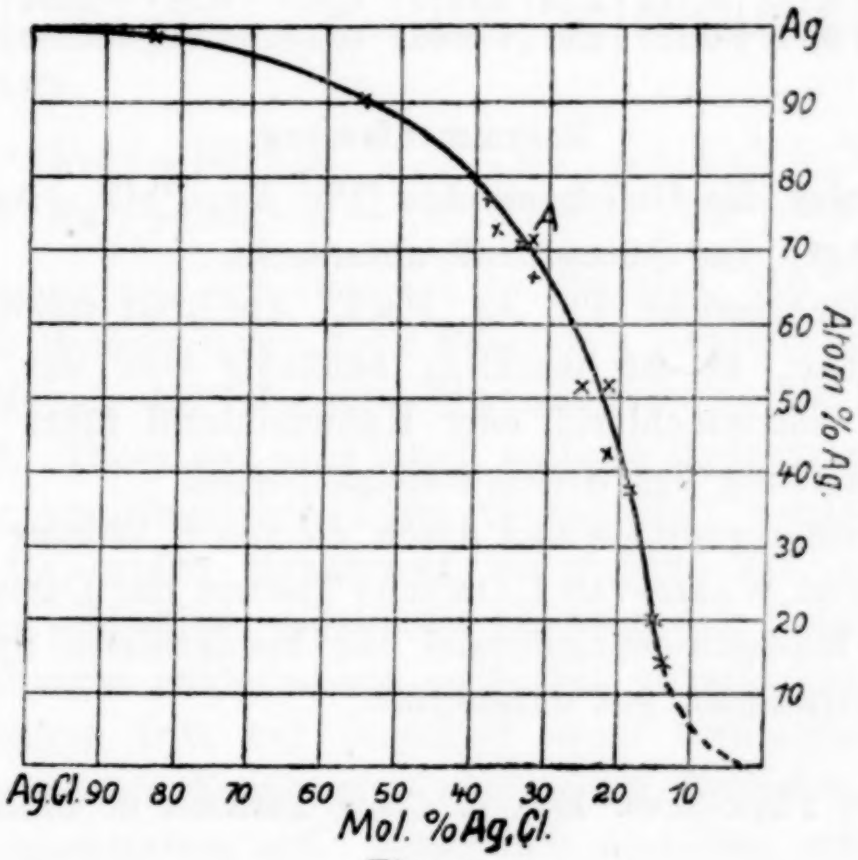


Fig. 2.

Auch dieses Gleichgewicht ist, wie Tab. 5 erkennen läßt, durch die Lorenz'sche Massenwirkungsformel Gleichung 1 darstellbar, wenn auch die Konstanz der mit

$$r = \frac{7{,}57 - 11{,}34}{11{,}34} = -\,0{,}332 \qquad r' = \frac{26{,}9 - 29{,}57}{29{,}57} = -\,0{,}0903$$

$$\beta = +\,0{,}1004 \quad \beta' = -\,0{,}0987$$

berechneten Werte von $\log K$ nicht so gut ist wie bei dem Gleichgewicht (Pb, Ag, $PbCl_2$, Ag_2Cl_2). Dagegen versagt Gleichung 2 hier vollständig; die danach berechnete Konstante K' zeigt einen Gang, der nicht viel kleiner ist als der, den die Konstante des einfachen Massenwirkungsgesetzes aufweist.

Tabelle 5.

Ag x	Cu $1-x$	AgCl y	CuCl $1-y$	C	log C	$2(x-y)$	K'	c	d	log K
0,900	0,100	0,550	0,450	7,37	0,8672	0,770	0,54	+1,622	+0,087	0,69
0,850	0,150	0,470	0,530	7,15	0,8051	0,760	0,52	+1,335	−0,096	0,68
0,800	0,200	0,418	0,582	5,59	0,7474	0,764	0,42	+1,062	−0,212	0,66
0,750	0,250	0,368	0,632	5,18	0,7143	0,764	0,38	+0,835	−0,320	0,66
0,700	0,300	0,325	0,675	4,85	0,6857	0,750	0,36	+0,605	−0,414	0,66
0,650	0,350	0,290	0,710	4,55	0,6579	0,720	0,34	+0,390	−0,498	0,67
0,600	0,400	0,260	0,740	4,28	0,6309	0,680	0,33	+0,188	−0,556	0,67
0,550	0,450	0,235	0,765	3,69	0,5996	0,630	0,32	−0,001	−0,611	0,66
0,500	0,500	0,215	0,785	3,65	0,5623	0,570	0,31	−0,178	−0,659	0,65
0,450	0,550	0,194	0,806	3,39	0,5302	0,512	0,30	−0,345	−0,700	0,63
0,400	0,600	0,185	0,815	2,94	0,4679	0,430	0,28	−0,504	−0,720	0,59
0,350	0,650	0,171	0,829	2,61	0,4163	0,358	0,24	−0,653	−0,749	0,56

Zusammenfassung.

Es wurden die Gleichgewichte (Pb, Ag, $PbCl_2$, AgCl) und (Cu, Ag, CuCl, AgCl) im Schmelzfluß untersucht.

Das Gleichgewicht (Pb, Ag, $PbCl_2$, AgCl) ist von beiden Seiten her erreichbar; es ist merklich abhängig von der Temperatur; Zusatz von Natriumchlorid oder Kaliumchlorid führt keine merkliche Verschiebung des Gleichgewichts herbei.

Beide Gleichgewichte sind durch die von R. Lorenz im Anschluß an die van der Waals-van Laar'sche Theorie der Dampfspannungen entwickelte Massenwirkungsformel für kondensierte Systeme durch alle Konzentrationen gut darstellbar.

Halle, *Phys.-chem. Lab. d. Chem. Instituts d. Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Dezember 1926.

Die Katalyse des Hydroxylamins. III.

Von A. Kurtenacker und Felicitas Werner.

In den vorhergehenden Abhandlungen[1]) wurde festgestellt, daß Vanadin- und Molybdänsäure, sowie Ferri- und Cuprisalz unter gewissen Bedingungen eine katalytische Zersetzung des Hydroxylamins herbeizuführen vermögen, die man als Oxydations-Reduktionskatalyse deutete:

$$(V^{V}, Mo^{VI}, Cu^{II}, Fe^{III}) + NH_2OH \rightarrow (V^{IV}, Mo^{V}, Cu^{I}, Fe^{II}) + (N_2, N_2O) \ldots I$$
$$(V^{IV}, Mo^{V}, Cu^{I}, Fe^{II}) + NH_2OH \rightarrow (V^{V}, Mo^{VI}, Cu^{II}, Fe^{III}) + NH_3 \ldots II^{2}).$$

Der Vorgang soll sich demnach so abspielen, daß zunächst eine kleine Menge Hydroxylamin nach Reaktion I oxydiert und eine entsprechende Menge der niederen Wertigkeitsstufe des Katalysators gebildet wird. Diese soll aber durch weiteres Hydroxylamin nach II sofort zu der ursprünglichen Form rückoxydiert werden. Wiederholen sich die beiden Reaktionen hinreichend oft, so wird das Hydroxylamin schließlich vollständig zerfallen, der Katalysator aber den Beobachtungen entsprechend scheinbar unverändert bleiben.

Die Katalyse tritt nur innerhalb eines bestimmten, von dem jeweils angewendeten Katalysator abhängigen Bereiches der Säure- bzw. Alkalikonzentration auf. Außerhalb desselben erfolgt je nach den Umständen entweder Oxydation des Hydroxylamins nach I oder es findet überhaupt keine Wechselwirkung statt.

Aus der obigen Erklärung der Katalyse ergaben sich einige Folgerungen bezüglich des Verhaltens der niederen Wertigkeitsstufen der Katalysatoren gegenüber dem Hydroxylamin bei verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen: In jenem Bereiche der Azidität bzw. Alkalität, wo die höheren Oxydationsstufen das Hydroxylamin katalysieren, ist eine vollständige oder nahezu vollständige Reduktion des Hydroxylamins durch die überschüssig angewendeten niederen Wertigkeitsstufen der Metalle zu erwarten. Weiter kann man

---

[1]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **131** (1923), 310 und **140** (1924), 301.

[2]) Die Formeln sollen nur die Art der an den Reaktionen beteiligten Stoffe andeuten, nicht aber die stöchiometrischen Mengenverhältnisse.

schließen, daß die niederen Wertigkeitsstufen der Metalle ebenfalls eine katalytische Zersetzung des Hydroxylamins bewirken werden und zwar in Bereichen der Wasserstoffionenkonzentration, wo nach den früheren Versuchen die Reaktion II eine kleine Geschwindigkeit besitzt, die Reaktion I dagegen sehr rasch abläuft, wo also die Geschwindigkeitsverhältnisse der beiden Reaktionen gerade umgekehrt sind, wie bei der Katalyse durch die höheren Wertigkeitsstufen. In den zwischenliegenden Aziditätsbereichen verursachen die höherwertigen Metallverbindungen teilweise Oxydation und teilweise Zersetzung des Hydroxylamins, unter den gleichen Bedingungen werden die niederwertigen Verbindungen zum Teil reduzierend, zum Teil zersetzend wirken.

Diese Folgerungen werden, wie die folgende Übersicht zeigt, durch die nunmehr durchgeführten Versuche im allgemeinen bestätigt.

Das Verhalten des Vanadins in seiner 5- und 4wertigen Form gegenüber Hydroxylamin ist in Tab. 1 auszugsweise zusammengestellt. Die Zahlen sind aus Tab. 1 der vorigen und Tab. 2 der gegenwärtigen Arbeit berechnet.

Tabelle 1.

	% NH_2OH	cm^3 n/1-Lauge.						cm^3 n/1-Säure.											
		20,0	15,0	10,5	7,0	4,2	1,4	1,4	2,7	4,2	7,0	9,8	12,6	15,4	18,2	23,7	29,3	34,9	40,5
V^V	oxydiert	0	0	0	0	0	0	22		33	37	51	59	74	91	vollständig			
	zerfallen	0	50	vollständig				78		67	63	49	41	26	9	0	0	0	0
V^{IV}	reduziert	vollst.		90		73		63	53		44		23		11	0	0	0	0
	zerfallen	0	0	10		27		37	47		56		77		89	vollst.		92	83

Man sieht, daß die oxydierende Wirkung der Vanadinsäure mit dem Sinken der Azidität abnimmt und an ihre Stelle in steigendem Maße Zersetzung tritt. Nach der oben gegebenen Erklärung bedeutet dies, daß die Geschwindigkeit der Reaktion I mit sinkender Azidität abnimmt, die der Reaktion II dagegen zunimmt. Dem entspricht das Verhalten des Vanadyls. In stark alkalischer reduziert es das Hydroxylamin quantitativ, in schwach alkalischer Lösung, wo das Vanadat ausschließlich zersetzend wirkt, wird unter dem Einfluß des Vanadyls bereits ein Teil des Hydroxylamins in gasförmige Oxydationsprodukte übergeführt, da das zunächst gebildete Vanadat mit noch unverändertem Hydroxylamin unter Rückbildung von Vanadyl reagiert. Beim Übergang in die saure Lösung wird

dieser Anteil immer größer, bis schließlich jede Menge Vanadat, die durch Wechselwirkung zwischen Vanadylsalz und Hydroxylamin entsteht, durch weiteres Hydroxylamin sofort reduziert wird. In diesem Gebiete bleibt also das Vanadyl scheinbar unverändert, es wirkt als Katalysator. In stark saurer Lösung verlangsamt sich die Reaktion immer mehr, bis sie schließlich unmerklich wird.

Fünfwertiges Molybdän wirkt auf Hydroxylamin ausschließlich reduzierend ein. Die Überführung des Hydroxylamins in Ammoniak ist in alkalischer, neutraler und nicht zu stark saurer Lösung quantitativ. Bei sehr hohen Schwefelsäurekonzentrationen nimmt die Geschwindigkeit der Umsetzung ab. Dieses Verhalten entspricht ganz den Schlüssen, die man aus dem früher untersuchten Verhalten der Molybdänsäure ziehen kann. Die Molybdänsäure wirkt nämlich in saurer Lösung ausschließlich katalytisch, das heißt, die Reaktion II zwischen fünfwertigem Molybdän und Hydroxylamin muß unter diesen Umständen die Geschwindigkeit der Reaktion I zwischen sechswertigem Molybdän und Hydroxylamin bei weitem übertreffen. Wenn man daher einen Überschuß von Molybdän (5) auf Hydroxylamin einwirken läßt, so ist gar nicht zu erwarten, daß die Reaktion I merklich in Erscheinung tritt, und das Hydroxylamin muß vollständig in Ammoniak übergeführt werden. In alkalischer Lösung muß dies um so eher stattfinden, denn in dieser Lösung wirkt das Molybdat auf Hydroxylamin gar nicht ein. Durch hohe Schwefelsäurekonzentrationen wird die Reaktionsfähigkeit des fünfwertigen wie des sechswertigen Molybdäns herabgesetzt, offenbar weil sich Schwefelsäurekomplexe bilden.

Durch Kupferoxydul wird das Hydroxylamin in alkalischer Lösung nur allmählich angegriffen und zwar im Sinne einer durch das Kupferoxydul katalysierten Selbstzersetzung. Dies steht damit in Einklang, daß das Kupferoxyd unter den gleichen Umständen ausschließlich oxydierend wirkt. In neutraler und schwachsaurer Lösung bewirkt Cuprisulfat nach den früheren Versuchen eine allmählich verlaufende Zersetzung des Hydroxylamins, ohne selbst verändert zu werden. In diesem Gebiete muß das Hydroxylamin also durch Cuprosulfat rasch und praktisch quantitativ zu Ammoniak reduziert werden. Versuche, bei welchen Cuprosulfat im Entstehungszustande auf Hydroxylamin zur Einwirkung gebracht wurde, bestätigen dies. Bemerkt sei, daß Cuprochlorid nicht gleichartig reagiert, es wirkt auf Hydroxylamin in schwach saurer Lösung kaum ein, bei höherer Azidität findet überhaupt keine Umsetzung statt.

Die Ursache für dieses abweichende Verhalten ist in der komplexen Beschaffenheit des Cuprochlorides zu suchen.

Mit Ferrohydroxyd in alkalischer Lösung findet, wie schon bekannt, quantitative Reduktion des Hydroxylamins zu Ammoniak statt, was damit übereinstimmt, daß das Ferrihydroxyd unter den gleichen Bedingungen katalytisch zersetzend wirkt. In neutraler und saurer Lösung ergab sich eine kleine Unstimmigkeit zwischen den Schlüssen aus dem Verhalten des Ferrisalzes und den tatsächlichen Beobachtungen an Ferrosalz. Ferrichlorid bewirkt nämlich unter diesen Umständen eine glatte Oxydation des Hydroxylamins, das Ferrosalz sollte also nach dem oben Gesagten eine katalytische Zersetzung hervorrufen. Es zeigte sich aber, daß bei den Aziditäten, wo überhaupt noch eine Umsetzung eintritt, diese zum größten Teil in einer Reduktion des Hydroxylamins besteht. Die Differenz ist wahrscheinlich auf Verschiedenheiten in der Versuchsausführung zurückzuführen. Die maßgebenden Versuche in der letzten Arbeit wurden mit Ferrichlorid ausgeführt, während wir zu den gegenwärtigen Untersuchungen Ferrosulfat benutzten. Das Ferrosulfat besitzt aber nach R. Peters[1]) ein bedeutend größeres Reduktionspotential als das Ferrochlorid; es ist daher nicht verwunderlich, daß sich seine vorwiegend reduzierende Wirkung noch in schwach saurer geltend macht, wo das Ferrichlorid schon ausschließlich oxydierend wirkt. In einer früheren Arbeit[2]) wurden allerdings auch einige Versuche mit Ferrisulfat — genauer mit Ferriammonsulfat — ausgeführt. Eine eventuelle katalysierende Wirkung des Ferrisalzes wurde damals, weil außerhalb des Zweckes der Untersuchung liegend, nicht beachtet. Doch zeigen die Versuche, daß die Oxydationskraft des Ferrisulfates nicht sehr stark ausgeprägt ist, denn bei Anwendung eines kleinen Überschusses an Ferrisalz blieb ein erheblicher Teil des Hydroxylamins unangegriffen.

In dem S. 333 angeschriebenen einfachen Reaktionsschema der Katalyse ist die folgende Tatsache nicht berücksichtigt: Unter den Produkten der katalytischen Zersetzung des Hydroxylamins durch Vanadinsäure usw. finden sich große Mengen Stickoxyd, während bei der normalen Oxydation des Hydroxylamins durch diese Stoffe nur Stickstoff und Stickoxydul gebildet werden. Die auffallende Bildung des höheren Oxydationsproduktes im Katalysebereich wurde

[1]) *Z. phys. Chem.* **26** (1898), 215.

[2]) A. Kurtenacker und R. Neusser, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **131** (1923), 40.

durch die Annahme zu erklären gesucht, daß bei der Rückoxydation des Katalysators nach Reaktion II nicht direkt die ursprüngliche Form des Katalysators entsteht, sondern zunächst eine labile, peroxydartige Verbindung desselben. Diese soll erst sekundär unter energischer Oxydation des Hydroxylamins in das stabile Endprodukt übergehen.

Ließ man nun die niederen Wertigkeitsstufen von Vanadin, Molybdän und Eisen auf das Hydroxylamin einwirken, so entstand niemals Stickoxyd. Dies ist jedoch nicht als Beweis gegen die Richtigkeit der obigen Annahme anzusehen, da bei den hier durchgeführten Versuchen stets ein beträchtlicher Überschuß an niederwertigen Metallverbindungen zur Anwendung kam. Wenn also Peroxyde entstehen, so werden sie ihren locker gebundenen Sauerstoff sicher leichter an die in der Lösung reichlich vorhandenen niederen Metallverbindungen abgeben, als an das Hydroxylamin. Einige Versuche, die wir mit Kupferoxydul ausführten, bestätigen diese Ansicht. Hier ist die reduzierend wirkende Metallverbindung ausschließlich in festem Zustande vorhanden, während die Lösung nur durch Zersetzung entstandene Cupriionen enthält. Bei diesen Versuchen bestanden die gasförmigen Reaktionsprodukte der Hauptmenge nach aus Stickoxyd, offenbar weil die vermuteten peroxydartigen Verbindungen hier eher mit dem gelösten Hydroxylamin als mit dem festen Kupferoxydul bzw. Kupfer reagieren.

Nachstehend folgt die Beschreibung der Versuche und die Mitteilung der Einzelergebnisse.

Vanadium-(4)-sulfat.

Die Versuche wurden mit einer Lösung von Vanadylsulfat ausgeführt. Zu deren Herstellung verdampfte man Ammonvanadat (KAHLBAUM) wiederholt mit überschüssiger Natronlauge auf dem Wasserbade bis zum Vertreiben des Ammoniaks. Das so gewonnene Natriumvanadat wurde mit Schwefelsäure aufgenommen, verdünnt und zwecks Reduktion mit schwefliger Säure in der Siedehitze behandelt. Der beim Verdünnen gebildete Niederschlag von Vanadinsäure löste sich während der Reduktion glatt auf. Der Fortschritt der Reduktion wurde durch Titration kleiner, von der schwefligen Säure befreiter Proben mit Permanganat kontrolliert. Nachdem keine Zunahme des Permanganatverbrauches mehr festzustellen war, wurde die überschüssige schweflige Säure durch Kochen im Kohlendioxydstrom vertrieben, die Lösung entsprechend verdünnt und für

die Versuche unter Wasserstoff aufbewahrt. Auf Grund der Permanganattitration enthielt die Lösung in den jeweils verwendeten 20 cm^3 0,7756 g Vanadium. Diese Menge genügt, um die doppelte der zu den einzelnen Versuchen angewendeten Hydroxylaminmenge nach Reaktion II in Ammoniak überzuführen.[1]) Die Vanadinlösung war nicht ganz frei von Ammonsulfat. 20 cm^3 enthielten 0,0012 g NH_3, welcher Betrag bei der Berechnung entsprechende Berücksichtigung fand. Die Flüssigkeit reagierte stark sauer. 25 cm^3 derselben verbrauchten bei der Titration unter Verwendung von Lackmuspapier als Indikator 113,1 cm^3 n-Alkali, welche Menge in Rubrik I der Tab. 2 bereits abgezogen ist. Die Zahlen der Rubrik geben daher die tatsächlich frei vorhandenen cm^3 n-Säure bzw. n-Lauge an. Analoges gilt für die später folgenden Tabellen.

Die Hydroxylaminlösung enthielt 0,09585 g-Formelgewichte $(NH_2OH)_2H_2SO_4$ im Liter. Von dieser Lösung gelangten für jeden Versuch 20 cm^3 zur Anwendung.

Die Versuche wurden möglichst gleichartig ausgeführt wie die früher beschriebenen Versuche mit Vanadinsäure usw. Um eine Oxydation der Vanadyllösung durch den Luftsauerstoff zu vermeiden, wurde die Luft aus dem Zersetzungskolben zunächst durch Auskochen mit Säure oder Lauge bzw. mit Wasser vollständig ausgetrieben. Dann erst führte man die Vanadyllösung und zum Schluß die Hydroxylaminlösung ein. Die Kochdauer betrug fünf Minuten. Das unveränderte Vanadyl wurde sofort nach der Reaktion durch Titration mit Permanganat in der stark angesäuerten Lösung bestimmt.

Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt. Bezüglich der Anordnung der Tabelle vergleiche man die früheren Mitteilungen.

Wie schon seinerzeit ausgeführte Versuche ergeben hatten, wird das Hydroxylamin durch Vanadyl in stark alkalischer Lösung quantitativ zu Ammoniak reduziert. In Vers. 1 der Tabelle, der einer Alkalität von 10,5 cm^3 n-Lauge entspricht, sind außer Ammoniak schon kleine Mengen gasförmiger Produkte entstanden. Mit dem Sinken der Alkalität nimmt die Ammoniakausbeute ab, die Gasentwicklung zu. In Vers. 2 (4,2 cm^3 n-Lauge) sind noch etwa 86% des Hydroxylamins zu Ammoniak reduziert worden, der Rest geht haupt-

[1]) In dem gleichen Verhältnis wurden auch alle folgenden Metallsalze angewendet.

sächlich in Stickoxydul über. Das Vanadylsalz wird während der Reaktion zu Vanadat oxydiert, was äußerlich an der Farbenänderung der Lösung zu erkennen ist. Das reine Blau der Vanadyllösung geht infolge Bildung gelber Vanadinsäure in tiefes Dunkelgrün über. Auch der Permanganatverbrauch (Rubrik IV) zeigt, daß ein erheblicher Teil des Vanadyls nach der Reaktion in fünfwertiger Form vorhanden ist. Die Lösungen in den Verss. 1 und 2 reagieren nach vollzogener Umsetzung alkalisch.

Tabelle 2.

Angewendet: 20 cm³ Vanadyllösung, enthaltend 0,776 g V.
20 cm³ Hydroxylaminlösung enthaltend 0,003834 g Mole NH_2OH.

Versuch Nr.	I.	II.	III.		IV.	V.			VI.	
	cm³ Lauge bzw. Säure	Gasvolum. reduz. cm³	Gaszusammensetzung		cm³ n/1-$KMnO_4$	Reaktionsprodukte in Proz. des angewandten Hydroxylamins			g-Atome O pro Mol NH_2OH berechnet aus	
			% N_2O	% N_2		N_2O	N_2	NH_3	IV	V
	n-NaOH									
1	10,5	2,8			8,35					
2	4,2	5,9	87,9	12,1	9,57	12,2	1,7	85,6	0,74	0,74
	n-H_2SO_4									
3	1,4	8,2	92,5	7,5	nicht best.	17,9	0,7	79,1	—	—
4	2,7	10,3	91,3	8,7	11,32	21,9	2,1	73,5	0,51	0,51
5	7,0	12,2	93,4	6,6	nicht best.	26,5	1,9	73,1	—	—
6	12,6	16,7	94,1	5,9	13,36	36,7	2,3	60,1	0,22	0,22
7	18,2	19,3	95,4	4,6	14,61	43,2	2,1	55,7	0,08	0,11
8	23,7	20,2	96,5	3,5	15,01	45,4	1,7	49,3	0,03	0,03
9	29,3	19,7	98,2	1,8	15,10	45,2	0,8	49,7	0,01	0,04
10	34,9	18,3	98,1	1,9	15,21	42,2	0,8	48,8	0	0,06
11	40,5	15,2	96,6	3,4	15,81	34,5	1,2	46,8		
12	51,7	6,5	90,5	9,0	18,80	14,1	1,4	28,6		
13	62,8	4,7	88,0	12,0	20,99	9,0	1,2	20,8		
14	85,2	wenige Zehntel			25,37					

Die weiteren Versuche beziehen sich auf saure Lösungen. Mit steigender Azidität nimmt die reduzierende Wirkung des Vanadylsalzes mehr und mehr ab, es bildet sich immer mehr Gas und ein immer geringerer Anteil des Vanadylsalzes geht in Vanadat über. Die Farbe der Flüssigkeit ändert sich zunächst noch von blau in blaugrün, von Vers. 8 an tritt überhaupt keine Farbenänderung ein.

Die in Rubrik VI verzeichneten Sauerstoffwerte (vergleiche die früheren Mitteilungen) bestätigen, daß das Vanadyl von Vers. 8 an nach der Reaktion unverändert vorhanden ist. Die Wirkung des Vanadylsalzes in diesem Bereiche ist also eine rein katalytische,

das Hydroxylamin zerfällt fast ausschließlich in Ammoniak und Stickoxydul. Die Geschwindigkeit dieses Zerfalles nimmt bei weiterer Steigerung der Azidität rasch ab, so daß etwa von Vers. 10 angefangen innerhalb der stets eingehaltenen Reaktionsdauer von fünf Minuten keine quantitative Zersetzung des Hydroxylamins mehr erzielt wird. Bei einer Azidität von 85,2 cm^3 n-Säure (Vers. 14) hört die Reaktion nahezu auf.

Im Bereiche der unvollständigen Reaktion stimmen die zahlenmäßigen Versuchsergebnisse schlechter überein als bei den vorhergehenden Versuchen. Hauptsächlich ist der Ammoniakwert stets höher als aus der Gasmenge und -zusammensetzung zu berechnen ist. Dies hängt damit zusammen, daß die Versuchsbedingungen bei der Ammoniakbestimmung nicht vollständig mit denen bei der Bestimmung der gasförmigen Reaktionsprodukte übereinstimmten. Im ersten Falle wurde das Reaktionsgemisch am Rückflußkühler, also bei Atmosphärendruck gekocht, während bei der Bestimmung der gasförmigen Reaktionsprodukte im Zersetzungskolben ein geringer Minderdruck herrschte. Die Siedetemperatur ist also bei der Ammoniakbestimmung etwas höher und die Reaktion verläuft vollständiger als im zweiten Falle.

Der Permanganatverbrauch steigt von Vers. 11 angefangen rasch an, da außer dem Vanadylsalz auch das noch vorhandene Hydroxylamin titriert wird.

Molybdän-(5)-sulfat.

Zur Herstellung der notwendigen Molybdänlösung gingen wir von reinem Ammonmolybdat aus, das zunächst mit Natronlauge bis zum Vertreiben des Ammoniaks eingedampft wurde. Hierauf wurde die Lösung mit Schwefelsäure schwach angesäuert und mit Zink reduziert. Die Reduktion geht in schwach saurer Lösung so langsam, daß man den Fortschritt bequem verfolgen kann. Die Lösung färbt sich zunächst blau infolge Bildung von Molybdänblau, welches noch sechswertiges Molybdän enthält. Als die blaue Farbe vollkommen verschwunden war und die Titration kleiner Proben ergeben hatte, daß das Molybdän hauptsächlich in fünfwertiger Form vorhanden war, wurde die Reduktion unterbrochen. Die meist verwendeten 10,05 cm^3 der reduzierten Molybdänlösung entsprachen 18,6 cm^3 n-$KMnO_4$ und verbrauchten zur Neutralisation 32,95 cm^3 n-Lauge. Die Reaktion zwischen Molybdän-(5) und Hydroxylamin verläuft, ebenso wie jene zwischen Molybdänsäure und Hydroxyl-

amin ziemlich träge, daher hielten wir im allgemeinen eine Kochdauer von 10 Minuten ein, mit Ausnahme von Vers. 3 (Tab. 3), wo nur 7 Minuten gekocht wurde.

Tabelle 3.

Angewendet: 20 cm³ NH_3O-Lösung, enthaltend 0,003834 Mol NH_3O.

Vers.-Nr.	cm³ Mo-Lösung	cm³ H_2SO_4 bzw. NaOH	NH_3 in % des angewandten NH_3O	Gasmenge cm³
		H_2SO_4		
1	10,05	15 konz.	64,3	0
2	10,05	5 konz.	69,5	0
3	8,90	28,27 n/1	91,7	wenige Zehntel
4	10,05	10,61 n/1	96,1	
5	8,90	5,93 n/1	96,5	
		NaOH		
6	10,05	0,65 n/1	96,3	0
7	10,05	11,73 n/1	95,6	0
8	10,05	7 g	91,5	nicht geprüft

In den Verss. 1—6 war die Reaktionsflüssigkeit von vornherein oder nach dem Kochen sauer, in den Verss. 7 und 8 reagierte sie alkalisch. Wie ersichtlich, wirkt das niederwertige Molybdän von stark alkalischer Lösung eingefangen bis zu stark saurer Lösung ausschließlich reduzierend.

Die Überführung des Hydroxylamins in Ammoniak ist unter den hier eingehaltenen Umständen in den Verss. 3—8 nahezu quantitativ. Es wurden durchweg über 90% des Hydroxylamins reduziert. Eine merkliche Gasentwicklung findet nicht statt. In stark saurer Lösung (Verss. 1 und 2) nimmt die Geschwindigkeit der Umsetzung ab, es gingen nur mehr 64—70% des Hydroxylamins in Ammoniak über. Der Rest blieb, wie annähernde Titrationen mit Permanganat zeigten, unzersetzt.

Kupfer-(1)-Salze.

Die früheren Versuche über die Reaktion zwischen Cuprisalz und Hydroxylamin wurden mit Kupfersulfat durchgeführt. In jenem Bereich, wo dieses katalysiert, nämlich in saurer Lösung, soll sich nach dem S. 333 angegebenen Schema intermediär Cuprosulfat bilden. Die hier in Rede stehenden Versuche wären also zur Erzielung möglichst gleichartiger Bedingungen mit Cuprosulfat auszuführen gewesen. Da dieses aber nicht beständig ist, verwendeten wir zunächst eine Lösung von Kupferchlorür, die durch Auflösen von Kupferblechschnitzeln in starker Salzsäure bei Luftabschluß her-

gestellt war. Die jeweils verwendete Menge von 10,05 cm³ enthielt 1,03 g Cu, zur Neutralisation waren 63,4 cm³ n-Lauge nötig. Die Einwirkung des einwertigen Kupfers auf das Hydroxylamin erfolgt sehr träge, daher wurde die Reaktionsdauer von 5 auf 10 und schließlich auf 20 Minuten erhöht, doch konnte in keinem der untersuchten Fälle eine quantitative Umsetzung erzielt werden. Folgende Tabelle enthält die bei 20 Minuten langem Kochen erhaltenen Resultate.

Tabelle 4.

Angewendet: 10,05 cm³ Cu_2Cl_2-Lösung, enthaltend 1,03 g Cu.
20 cm³ $(NH_2OH)_2H_2SO_4$-Lösung, enthaltend 0,003834 g Mole NH_2OH.

Vers.-Nr.	I. cm³ Lauge bzw. Säure	II. cm³ Gas reduz.	III. Gaszusammensetzung % N_2	III. % N_2O	IV. Reaktionsprodukte in % des angewandten NH_2OH N_2	IV. N_2O	IV. NH_3
	n-NaOH						
1	69,9	21,7	44,7	55,3	22,4	27,5	28,2
2	48,1	15,7	31,7	68,3	11,6	25,2	26,6
3	29,6	10,1	14,7	85,3	3,4	20,1	29,3
4	19,6	14,1	85,0	15,0	27,8	5,4	28,7
5	14,2	13,7	78,7	21,3	24,9	6,5	25,1
6	3,1	8,3	63,0	37,0	12,2	7,2	12,0
	n-HCl						
7	7,8	4,1 nicht reduz.					9,7

Zur Bewertung der Alkalität bei den einzelnen Versuchen muß beachtet werden, daß zur Fällung des Kupfers als Oxydul 16,22 cm³ n-Lauge nötig sind. Daher verlaufen nur die Verss. 1—4 in alkalischer Lösung, in den Verss. 5 und 6 wird die zugesetzte Lauge zur Ausfällung des Kupfers verbraucht, die Lösung reagiert also annähernd neutral. In Vers. 7 ist die Reaktion ausgesprochen sauer.

Die Versuche zeigen, daß die Umsetzung zwischen Cuprosalz und Hydroxylamin um so langsamer und unvollständiger verläuft je schwächer alkalisch die Flüssigkeit ist. Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte ist nicht einheitlich. Einzelne Versuche fallen ganz aus der Reihe. Dies hängt mit der Unvollständigkeit der Reaktion zusammen, wobei kleine, sonst unwesentliche Unterschiede in der Art des Kochens u. dgl. beträchtliche Schwankungen in der umgesetzten Stoffmenge verursachen können. Insbesondere sind auch die Ammoniakwerte mit der Gasausbeute oft schlecht in Einklang zu bringen. Hauptsächlich in den stärker alkalischen Lösungen sind die für Ammoniak gefundenen Zahlen zu niedrig,

weil es sich nicht vermeiden ließ, daß während des langen Kochens am Rückflußkühler Ammoniakverluste eintraten.

Immerhin gestatten die Versuchsergebnisse den Schluß, daß in neutraler und alkalischer Lösung ausschließlich eine katalytische Zersetzung des Hydroxylamins vorliegt. Dies geht auch daraus hervor, daß das durch die Lauge gefällte Kupferoxydul während der Versuchsdauer seine Farbe nicht änderte, also nicht zu Kupferoxyd oxydiert wurde.

Während die hier beobachtete Wirkung des Kupferoxyduls, wie schon im allgemeinen Teil gesagt wurde, mit dem früher untersuchten Verhalten des Kupferoxyds bestens in Einklang steht, trifft dies für den in saurer Lösung ausgeführten Vers. 7 nicht zu, denn hier macht sich schon die Bildung des komplexen Kupfersalzes geltend.

Um nun die Wirkung von Cuprosulfat auf das Hydroxylamin zu untersuchen, verfuhren wir wie folgt: Der Zersetzungskolben wurde zunächst mit Kupferoxydul[1]) beschickt. Nach dem Vertreiben der Luft aus dem Kolben durch Kochen mit Wasser wurde die Hydroxylaminlösung und zum Schlusse Schwefelsäure eingeführt. Beim Zusammentreffen der letzteren mit dem Kupferoxydul löst sich ein Teil desselben unter Bildung von Cuprosulfat und es besteht die Möglichkeit, daß dieses mit dem vorhandenen Hydroxylamin in Wechselwirkung tritt, bevor es in bekannter Weise nach der Gleichung $Cu_2SO_4 \longrightarrow Cu + CuSO_4$ in Kupfer und Cuprisulfat zerfällt. Die in Tab. 5 wiedergegebenen Versuche bestätigen die Richtigkeit der Vermutung.

Tabelle 5.

Angewendet: 1,2 g Cu_2O, 20 cm³ $(NH_3OH)_2H_2SO_4$-Lösung, enthaltend 0,003834 Mole NH_3OH.

Vers.-Nr.	I. Reaktionsdauer Min.	II. cm³ n/1 H_2SO_4	III. Gasvolum reduz. cm³	IV. Proz. NO	V. NH_3 in Proz. NH_3O
1	5	40,80	wenige Zehntel		95,7
2	5	21,96	2		93,7
			nicht reduziert		
3	10	12,24	6,5	qual. nachgew.	67,7
4	10	9,52	8,6	80	49,2
5	10	4,76	6,5	68	37,4
6	5	0	1		7,9

[1]) Hergestellt nach Löwe [*Z. anal. Chem.* **22** (1883), 495] durch Reduktion einer Lösung von Kupferhydroxyd in Glyzerin mit Traubenzucker.

Von der zugefügten Säure sind 16,77 cm³ zur Überführung des Kupferoxyduls in Cuprosulfat notwendig. Weitere 7,68 cm³ n/1-H_2SO_4 erfordert, die Umsetzung zwischen Cuprosulfat und Hydroxylaminsulfat entsprechend der Gleichung:

$$(NH_2OH)_2H_2SO_4 + 2\,Cu_2SO_4 + 2\,H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + 4\,CuSO_4 + 2\,H_2O.$$

Daher verläuft nur Vers. 1 in ausgesprochen saurer Lösung. Der Erwartung entsprechend erfolgt hier fast quantitative Reduktion des Hydroxylamins zu Ammoniak. Nicht ganz so vollständig ist die Reduktion in dem mit weniger Säure ausgeführten Vers. 2. Der nicht mit Hydroxylamin in Reaktion tretende Teil des Kupferoxyduls verwandelt sich in Cuprisultat und Kupfer. Das letztere ist an seiner hellroten Farbe leicht kenntlich.

Von Vers. 3 angefangen genügt die zugesetzte Säure nicht mehr für die Auflösung des Kupferoxyduls. Die Reaktion der Lösung ist also annähernd neutral. Unter diesen Umständen sinkt, wie vorauszusehen war, die Ausbeute an Ammoniak, während ein größerer Teil des Hydroxylamins in gasförmige Oxydationsprodukte übergeht, die bemerkenswerter Weise zum großen Teil aus Stickoxyd bestehen. Die Geschwindigkeit der Umsetzung ist gering. Mit abnehmendem Säurezusatz wird ein immer kleinerer Anteil des Hydroxylamins zersetzt.

Eisen-(2)-sulfat.

Zur Anwendung gelangte krist. Eisenvitriol in einer Menge, die ihrem Wirkungswerte nach genügte, um die doppelte der verwendeten Hydroxylaminmenge zu Ammoniak zu reduzieren.

Von der zugefügten Lauge sind 28,8 cm³ notwendig, um das Eisen als Ferrohydroxyd zu fällen. Daher verlaufen nur die Verss. 6—9 in alkalischer Lösung. Das Hydroxylamin wird unter diesen Umständen, wie schon bekannt, glatt und quantitativ zu Ammoniak reduziert. Das Ferrohydroxyd verwandelt sich während der Reaktion zunächst in grünschwarz gefärbtes Ferro-Ferrihydroxyd und schließlich in braunes Ferrihydroxyd.

Beim Übergang in neutrale und schwach saure Lösung nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit rasch ab, so daß in schwach saurer Lösung (Vers. 1) nur mehr wenige Prozente des Hydroxylamins angegriffen werden. Die Reaktionsprodukte bestehen auch in neutraler und schwach saurer Lösung hauptsächlich aus Ammoniak.

Tabelle 6.

Angewendet: 4 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

20 cm³ NH_3O-Sulfatlösung enth. 0,003888 Mole NH_3O in Verss. 1—4

20 cm³ „ „ „ 0,003758 Mole NH_3O in Verss. 4—9.

Vers.-Nr.	I. cm³ n/1-NaOH bzw. n/1-H_2SO_4	II. NH_3 in Proz. NH_3O	III. Gasmenge cm³
	H_2SO_4		
1	9,72	5,3	1,4
2	—	14,7	
	NaOH		wenige Zehntel
3	4,86	44,0	
4	9,72	76,5	
5	22,46	99,0	
6	31,55	99,6	
7	33,67	99,3	
8	43,48	98,9	
9	89,06	98,1	

Zusammenfassung.

In Fortsetzung früherer Versuche wurde die Einwirkung von Vanadium-(4)-, Molybdän-(5)-, Kupfer-(1)- und Eisen-(2)-Salz auf Hydroxylamin unter stufenweiser Änderung der Säure- bzw. Laugekonzentration untersucht. Im allgemeinen bestätigen die Versuche die Folgerungen, die sich aus dem Verhalten der höheren Oxydationsstufen der oben genannten Metalle gegenüber Hydroxylamin ergeben. Im einzelnen verlaufen die Reaktionen zwischen den hier untersuchten Salzen und Hydroxylamin wie folgt:

Vanadylsulfat reduziert Hydroxylamin in stark alkalischer Lösung quantitativ zu Ammoniak. Beim Übergang in die neutrale Lösung entstehen neben Ammoniak in steigender Menge gasförmige Oxydationsprodukte (Stickoxydul und Stickstoff) und in schwach saurer Lösung stellt sich der Vorgang als eine durch Vanadylsalz katalysierte Zersetzung des Hydroxylamins in Ammoniak einerseits und Stickoxydul bzw. Stickstoff andererseits dar. In stark saurer Lösung hört die Einwirkung auf.

Molybdän-(5)-sulfat wirkt auf Hydroxylamin von stark alkalischer Lösung angefangen bis in das Gebiet stark saurer Lösung ausschließlich reduzierend. In sehr stark saurer Lösung nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab.

Kupferoxydul verursacht in alkalischer Lösung eine ziemlich langsam verlaufende Zersetzung des Hydroxylamin, in schwefelsaurer Lösung reduziert Cuprosulfat quantitativ zu Ammoniak. Eine salzsaure Lösung von Kupferchlorür ist ohne Einwirkung auf das Hydroxylamin.

Ferrosulfat reduziert in alkalischer Flüssigkeit quantitativ zu Ammoniak, in saurer Lösung hört die Reaktion auf.

Brünn, *Deutsche technische Hochschule, Laboratorium für anorganische, physikalische und analytische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Januar 1927.

Zur Bestimmung der Kristallitenorientierung durch Erzeugung von Gleitlinien.

Von G. Tammann und H. H. Meyer.

Mit 8 Figuren im Text.

Die Methode des maximalen Schimmers gestattet die auf der Schliffläche liegenden Kristallitenebenen in 3 Hauptgruppen zu trennen, in die der Würfel-Oktaeder- und Dodekaeder-Gruppe.[1]) Auch die Ikositetraederebene und ihre benachbarten Ebenen können erkannt werden. Man kann aber nicht angeben, von welcher Pyramidenwürfelebene an die Kennzeichen der Würfel- oder Dodekaederebene auftreten. Ebenso nicht, von welcher Ebene an die Kennzeichen der Würfel- oder Oktaederebene, schließlich auch nicht, von welcher Ebene an die der Oktaeder- oder Würfelebene auftreten.

Osmond und Cortaud[2]) preßten ein Kristalliten-Konglomerat in zwei senkrecht aufeinanderstehenden Richtungen und stellten auf der polierten zu den Druckrichtungen parallel verlaufenden Schliffebene fest, bei welchen Kristalliten die Gleitlinien senkrecht aufeinanderstehen. Die Schlifflächen eines solchen Kristalliten sprach Osmond als eine Würfelebene an. Wenn die Oktaederebene die Gleitebene ist, wie beim Kupfer und Eisen, haben die Gleitlinien auf den Hauptebenen folgende Lagen:

Auf der Würfelebene treten 2 Systeme von Gleitlinien auf, die sich unter 90° schneiden. Auf den Kristalliten, auf denen diese beiden Gleitlinien parallel den Druckrichtungen verlaufen, treten die Gleitlinien zuerst auf.

Auf der Oktaederebene treten 3 Systeme von Gleitlinien auf, die sich unter Winkeln von 60° schneiden.

Auf der Dodekaederebene treten 3 Systeme von Gleitlinien auf; je zwei Gleitlinien schneiden sich unter 110° und eine dritte halbiert diesen Winkel.

---

[1]) Tammann, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **148** (1925), 293.

[2]) Metallurgie 3 II (1906), 522.

Auf einer beliebigen Schnittebene eines Kristalliten treten 4 Systeme von Gleitlinien auf, wenn man das Präparat in der beschriebenen Weise dauernd deformiert.

Um aus den Winkeln, unter denen sich die Gleitlinien auf einer Kristallitenebene schneiden, die Lage dieser Ebene zu bestimmen, muß man die Schnittwinkel der vier Gleitliniensysteme kennen. Kennt man nur drei von ihnen, so muß noch der Sinn des Einfallens einer Oktaederebene zur Ebene des Kristalliten bekannt sein.

Bei der Erzeugung von Gleitlinien durch Deformation der Konglomerate gleiten fast nie alle vier Oktaederebenen. Ein oder zwei Gleitebenen liegen in bezug auf die Richtung der wirkenden Kraft so ungünstig, daß auf ihnen keine Gleitung stattfindet.

Man erhält deshalb nur zwei Gleitliniensysteme (auf 75 % der Kristallite), seltener drei (auf 25 % der Kristallite) und vier Gleitliniensysteme nur ganz selten (auf 0,2 % der Kristallite).

Aus diesen Gründen kann nicht daran gedacht werden, die Methode der Gleitflächenerzeugung zur statistischen Orientierungsbestimmung der Kristallite heranzuziehen.

Man kann aber diese Methode benutzen zur Feststellung der Grenzebenen, welche das Auftreten der Kennzeichen der Würfelebene und der Dodekaederebene für den maximalen Schimmer trennt.

Zu diesem Zweck werden zuerst Gleitlinien auf einem Kupferschliff erzeugt. Hierbei beobachtet man, daß die ersten auftretenden Gleitlinien ganz gerade sind, während sie bei stärkerer Kraftwirkung etwas wellig werden, wodurch die Meßgenauigkeit der Schnittwinkel auf etwa $\pm 1^0$ abnimmt. Man muß aber so stark drücken, weil sonst nur ein oder zwei Gleitrichtungen auftreten, denn die Gleitung auf der Oktaederebene tritt nur bei denjenigen ein, die günstig für die Kraftwirkung liegen. Nach dem Ausmessen der Winkel wurden die betreffenden Kristallite durch Nadelstiche gekennzeichnet, mit 20 %iger Ammoniumpersulfatlösung geätzt, und die Flächengruppe nach der Methode des maximalen Schimmers bestimmt.

Würfel-Dodekaeder-Zone.

In dieser Weise wurde die Würfel-Dodekaeder-Zone beim Kupfer untersucht. In der Abkühlungsfläche eines Gußstückes liegen hauptsächlich Würfelebenen[1]), die aber gegeneinander nicht

[1]) Tammann u. Meyer, *Z. f. Metallkunde* **1926**, 176.

orientiert sind, daher schneiden Ebenen senkrecht zur Abkühlungsfläche die Kristallite in Ebenen, die der Würfel-Dodekaeder-Zone angehören. Auf der Würfelfläche schneiden sich die Gleitlinien, wie in Fig. 1 angegeben. Diese Lage der Gleitlinien geht beim Drehen der Würfelebene zur Dodekaederebene hin kontinuierlich in die Lage auf der Dodekaederebene über (Fig. 3). In Fig. 2 sind die Spuren der Oktaederebene auf der Pyramidenwürfelfläche (310) angegeben. In der Tabelle, die von BREZINA[1]) stammt, sind für eine Reihe von Ebenen $(h\,k\,l)$ dieser Zone die Winkel zwischen 4 Scharen von Gleitlinien angegeben.

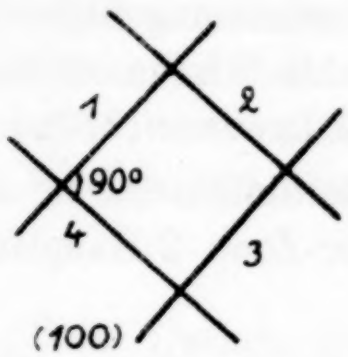


Fig. 1.

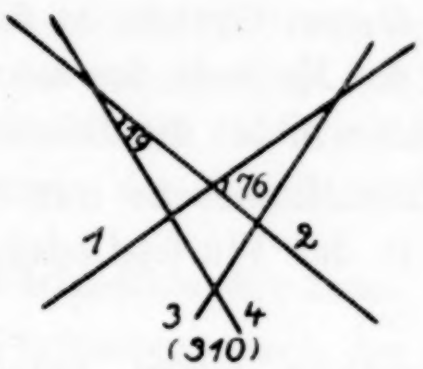


Fig. 2.

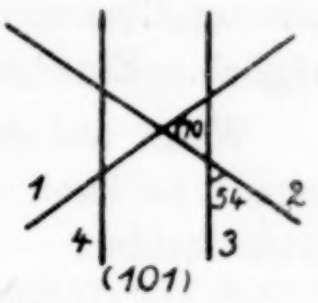


Fig. 3.

Tabelle 1.

Winkel zwischen den in der Fig. 1 bezeichneten Geraden.

$(h\,k\,l)$	1—2	2—4	3—4	3—1	1—4	3—2
100	90,0	0,0	90,0	0,0	90,0	90,0
10, 1, 0	84,8	5,7	83,7	5,7	89,4	89,4
910	84,3	6,4	82,9	6,4	89,3	89,3
810	83,6	7,2	82,0	7,2	89,2	89,2
710	82,9	8,2	80,6	8,2	88,8	88,8
610	82,0	9,6	78,8	9,6	88,4	88,4
510	80,7	11,5	76,2	11,5	87,7	87,7
410	79,0	14,4	72,2	14,4	86,6	86,6
310	76,7	19,4	64,6	19,4	84,0	84,0
520	75,1	23,3	58,2	23,3	81,5	81,5
210	73,4	29,2	48,2	29,2	77,4	77,4
530	72,2	35,0	37,9	35,0	72,9	72,9
1.618, 1, 0	72,0	36,0	36,0	36,0	72,0	72,0
320	71,6	38,7	31,0	38,7	69,7	69,7
430	71,1	43,2	22,6	43,2	65,8	65,8
540	70,9	45,7	17,7	45,7	63,4	63,4
10, 9, 0	70,6	50,5	8,5	50,5	59,0	59,0
110	70,5	54,7	0,0	54,7	54,7	54,7

[1]) BREZINA, Denkschrift der Kais. Wiener Akad. der Wissenschaften math.-nat. Klasse 44 (1882); 127 s. auch HIMMELBAUER, Min. petr. Mitt. 28 (1909), 153.

Charakteristisch für diese Zone ist, daß die Gleitlinien 1 u. 3 sowie 2 u. 4 sich unter gleichem Winkel schneiden, Ist dies nicht der Fall, so liegt die Fläche nicht genau in der Würfel-Dodekaeder-Zone.

Es wurde nur ein Fall beobachtet, in welchem alle 4 Gleitliniensysteme auftreten. Die Winkel entsprachen sehr nahe der Ebene (310). Ihre genauen Indices waren (20, 8, 1), da die Ebene nicht genau in der Würfel-Dodekaeder-Zone lag. Diese Ebene zeigte nach dem Ätzen die Kennzeichen der Würfelebene.

Beim Ätzen werden die höher indizierten Ebenen keilförmig in niedrig indizierte übergeführt, auf denen dann die Ätzfiguren vorhanden sind. Aus diesem Grunde ist die Bestimmung höher indizierter Ebenen nach der Methode des maximalen Schimmers nicht möglich. Eine Ausnahme bildet die Ikositetraederebene (210).

Wenn auf der Kristallitenebene nur 3 Gleitlinienscharen auftreten, so kann man in der Würfel-Dodekaeder-Zone 2 Hauptfälle unterscheiden.

Zwei Gleitliniensysteme bilden untereinander immer einen Winkel der größer ist als 76°, während das dritte Gleitliniensystem mit einem der beiden ersten einen spitzen Winkel bildet. Diese Gleitlinien können nun entweder in den spitzen oder den stumpfen Winkel der beiden ersten fallen. Hieraus kann man ermitteln, welches der 4 Gleitliniensysteme fehlt. Im ersten Fall bilden 2 u. 4 den spitzen Winkel, im zweiten Fall 1 u. 3.

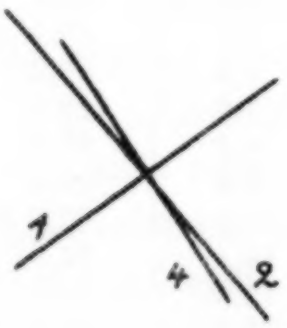


Fig. 4.

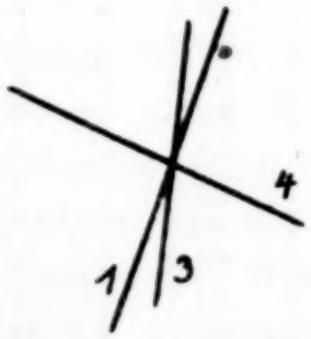


Fig. 5.

Wenn man beispielsweise zu einem Winkel von 83,6° den spitzen Winkel nicht zu 7,2° (s. Tabelle 2) findet, so folgt hieraus, daß die Ebene nicht genau in der Würfel-Dodekaeder-Zone liegt.

Auf einer Reihe von Kristalliten wurden die Winkel der 3 Gleitliniensysteme gemessen. Aus der Tabelle 1 können für die Winkel der Gleitlinien 1 u. 2 sowie 2 u. 4 oder für die Gleit-

linien 3 u. 1 sowie 1 u. 4 die Indizes $(h\,k\,l)$ der betreffenden Kristallitenebene entnommen werden.

Für 14 Kristallitenebenen wurden folgende 10 Ebenen festgestellt:

(100) (810) (410) (310) (520) (530) (320) (430) (540) (110)

Ätzt man die Ebenen mit 20%iger Ammoniumpersulfatlösung, so findet man, daß auf den Ebenen (100) (810) (410) (310) quadratische Ätzfiguren entstehen und daß daher diese Ebenen beim Drehen um 90° den maximalen Schimmer zeigen. Auf den Ebenen (520) (530) (320) (430) (540) (110) treten dagegen die langgestreckten Ätzfiguren der Dodekaederebene auf, so daß diese Ebenen die maximale Reflexion beim Drehen um 180° zeigen.

Für die Methode des maximalen Schimmers ist also der Pyramidenwürfel (310) die Grenze für die Kennzeichen der Gruppe der Würfel- und der Gruppe der Dodekaederebene.

Würfel-Oktaeder-Zone.

Beim Drehen der Würfelebene nach der Oktaederebene ändert sich die Lage der Gleitlinien wie Fig. 6 wiedergibt.

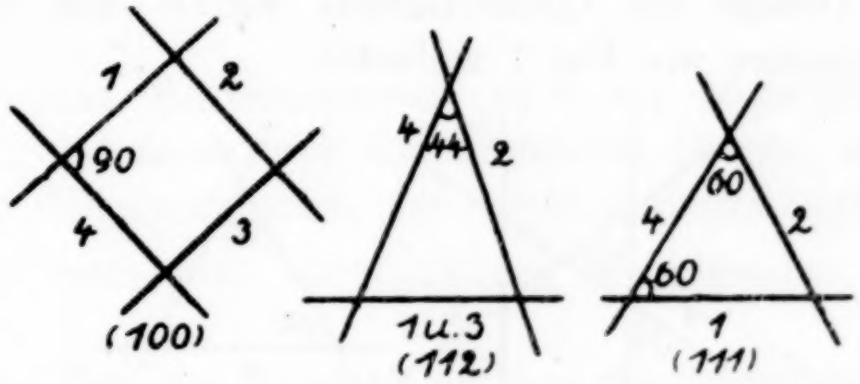


Fig. 6.

Tabelle 2.

Winkel zwischen den Gleitliniensystemen.

$(h\,k\,l)$	1—2	2—4	3—4	3—1	1—4	3—2
100	90,0	0,0	90,0	0,0	90,0	90,0
16, 1, 1	86,4	7,1	86,4	0,0	86,4	93,6
10, 1, 1	84,4	11,3	84,4	0,0	84,4	95,6
611	80,8	18,4	80,8	0,0	80,8	99,2
411	76,7	26,5	76,7	0,0	76,7	103,3
311	73,2	33,6	73,2	0,0	73,2	106,8
522	70,8	38,4	70,8	0,0	70,8	109,2
211	67,8	44,4	67,8	0,0	67,8	112,2
533	65,4	49,2	65,4	0,0	65,4	114,6
322	64,1	51,7	64,1	0,0	64,1	115,9
655	61,7	56,7	61,7	0,0	61,7	118,3
111	60,0	60,0	—	—	60,0	—

Der Winkel zwischen dem Gleitliniensystem 2 u. 4 ändert sich von 0—60°. Auf (211) beträgt er 44°. Dieser Winkel ist für verschiedene Ebenen dieser Zone in Tabelle 2 angegeben, die ebenfalls von Brezina stammt. Wenn eine Kristallitenebene genau in dieser Zone liegt, so müssen die drei Gleitliniensysteme ein gleichschenkliges Dreieck bilden.

Aus den Schnittwinkeln der Gleitlinien wurden in dieser Zone für 15 Kristallite die Indices folgender 9 Ebenen bestimmt:

(100) (10,11) (611) (411) (311) (211) (533) (322) (111)

Die Ebenen (100) bis (311) zeigten beim Ätzen die Kennzeichen der Würfelebene. Die Ebenen (322) und (111) zeigten nach der Methode des maximalen Schimmers 3 malige Reflexion nach je 120°. Die Ebenen (211) und (533) zeigten auch 3 malige Reflexion, aber nach den Winkeln 90°, 120°, 150°.

Diese Reflexionen kommen also Ebenen zu, die dem Ikositetraeder benachbart sind. Die Grenzebene zwischen den Ebenen der Oktaeder- uud Würfelgruppe ist die des Ikositetraeders (211).

Oktaeder-Dodekaeder-Zone.

Beim Drehen der Oktaederebene ändert sich die Lage der Gleitliniensysteme wie Fig. 7 andeutet:

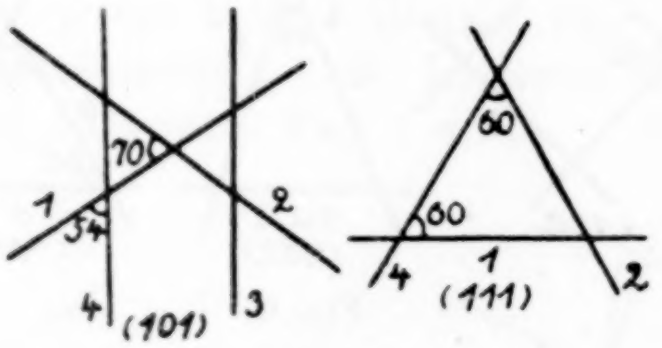


Fig. 7.

Die Änderung des Schnittwinkels der Gleitlinien 1 u. 2 beträgt 10°, die des Schnittwinkels der Gleitlinien 1 u. 4 6°. Diese Änderungen sind bei einem Meßfehler von $\pm 1^0$ zu gering, um eine Grenzebene in dieser Zone mit Sicherheit bestimmen zu können.

Die regellose Orientierung.

Legt man durch ein Kristallitenkonglomerat eine beliebige Ebene, so kann man die Prozentzahlen der Kristallitenschnittebenen, die zu den drei Hauptgruppen gehören, in folgender Weise berechnen.

Zu den Ebenen der drei Grundformen können die Ebenen der abgeleiteten Formen gerechnet werden, je nachdem ihre Flächenwinkel der einen oder anderen Grundform sich nähern.

Grundformen:	Würfel	Oktaeder	Dodekaeder
abgeleitete Formen	Pyramidenwürfel	Ikositetraeder	Triakisoktaeder
	Ikositetraeder	Triakisoktaeder	Hexakisoktaeder
	—	Hexakisoktaeder	Pyramidenwürfel

Die Wahrscheinlichkeit, daß Ebenen der drei Hauptgruppen in der Schliffebene liegen, ist gleich der Flächenzahl einer Gruppe dividiert durch die Gesamtflächenzahl 242. Danach würden sich folgende Wahrscheinlichkeiten ergeben.

Würfel	Oktaeder	Dodekaeder
0,22	0,38	0,40

Rechnet man in etwas anderer Weise, indem man nur die Zahl der Würfel (6), Oktaeder (8), Dodekaeder (12), Summa 26, berücksichtigt, so erhält man für die Wahrscheinlichkeit des Auftretens auf einer beliebigen Schliffläche eines Kristallitenkonglomerates mit regelloser Orientierung folgende Werte:

Würfel	Oktaeder	Dodekaeder
0,23	0,31	0,46

Diese beiden Rechnungsarten sind nur angenähert, da die Grenzebenen, auf denen sich die Ätzfiguren ändern, zwischen der Würfel- und Dodekaederebene usw. nicht berücksichtigt sind.

Genauer kann man die Rechnung in folgender Weise ausführen.

Projiziert man die Hauptflächen und die Grenzflächen auf eine Kugelfläche, so müssen sich die Inhalte der Kugelflächen *a b c*, *b d e* und *c b e f* verhalten wie die Wahrscheinlichkeiten des Auftretens der Flächengruppen bei regelloser Orientierung. In Fig. 8 sind die den Hauptebenen und Grenzebenen entsprechenden Punkte auf der Kugelfläche durch die Indices gekennzeichnet. Legt man durch je 2 dieser Punkte größte Kreise, so entspricht jedem Punkt dieser Kreislinie eine Ebene, die zur Zone jener beiden Flächen gehört. Von 3 oder 4 solchen Kreislinienstücken wird ein Kugeldreieck oder Viereck begrenzt. Die Punkte der Kugeldreiecke oder Vierecke *a b c*, *b d e* und *c b e f* entsprechen allen Ebenen, welche die Ätzkennzeichen einer Hauptgruppe zeigen. Da die Flächen in gleicher Dichte mit Punkten belegt sind, so müssen die Inhalte der

Kugeldreiecke sich verhalten wie die Wahrscheinlichkeiten des Auftretens von Ebenen mit den Ätzkennzeichen der drei Hauptgruppen.

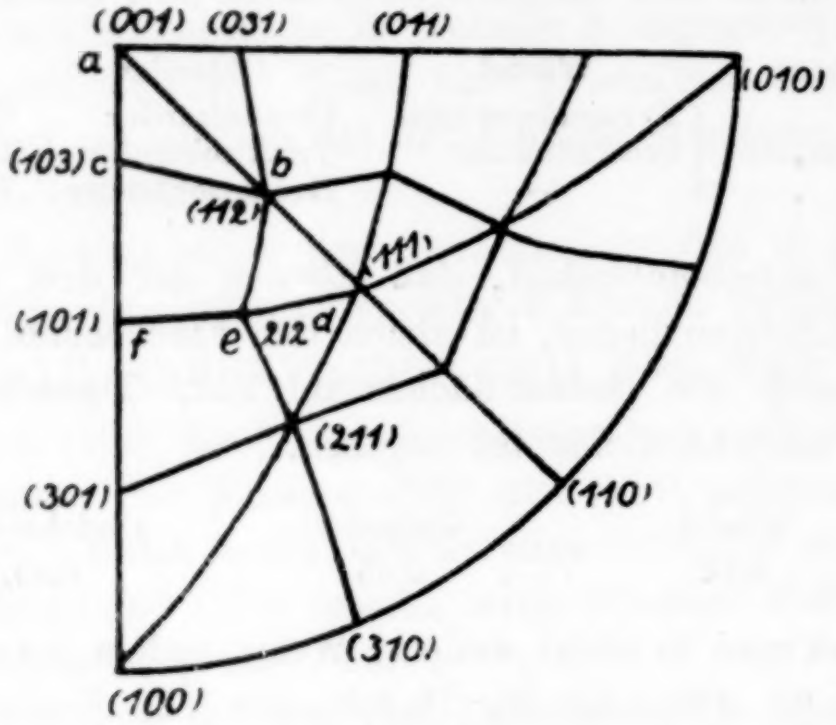


Fig. 8.

Als Grenzebenen sind angenommen (310), (211) und (221). Die Inhalte der Flächen erhalten sich wie die Zahlen 26 : 22 : 52. Die Wahrscheinlichkeit des Auftretens der Hauptgruppen ist folgende:

Würfel	Oktaeder	Dodekaeder
0,26	0,22	0,52

Die Unterschiede in den Wahrscheinlichkeiten, die sich nach der zweiten und dritten Berechnungsart ergeben, betreffen hauptsächlich die des Oktaeders.

Göttingen, *Physikalisch-chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Januar 1927.

Die Anwendung von flüssigem Amalgam in der volumetrischen Analyse. VII.

Oxydimetrische Bestimmung von Chrom.

Von Kin'ichi Someya.

Einleitung.

Die oxydimetrische Bestimmung von Chrom ist bisher wenig untersucht worden. Zimmermann[1]) erwärmte eine violette Lösung von Kaliumchromisulfat mit Zink bei Gegenwart von Salz- oder Schwefelsäure in einem mit dem Bunsen'schen Ventil verschlossenen Kölbchen, und nach langer Einwirkung des Zinks erhielt er eine himmelblau gefärbte Chromlösung. Zur quantitativen Bestimmung des Reduktionsproduktes diente seine leichte Oxydierbarkeit durch eine Kaliumpermanganatlösung, wodurch es rasch und vollständig in Chromisalz übergeführt wird. Der großen Veränderlichkeit der Verbindung wegen wurde die reduzierte Flüssigkeit in überschüssige Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Wirkungswert übertragen und der Überschuß an letzterer durch eine Ferrolösung ermittelt. Er erhielt durch diese Methode sehr genaue Zahlen und empfiehlt sie zur Chrombestimmung, vorausgesetzt, daß man nicht zu große Mengen verwendet, da in diesem Falle die stark grüne Farbe der Chromisalze beim Titrieren störend wirkt. In dem Falle, wo Salzsäure verwendet wurde, benutzte er bei der Titration eine Lösung von Manganosulfat, um jede Chlorentwicklung auszuschalten.

Knecht und Hibbert[2]) prüften Zimmermann's Methode der Chromreduktion mit Zink und Salzsäure nach; der erhaltene Titer war aber in ihrem Falle zu niedrig (höchstens nur 97% des angewandten Chromisalzes). Dieses Resultat führten sie auf die Tatsache zurück, daß die Chromosalze sehr dazu neigen, auf Wasser unter Bildung von Wasserstoffgas zu reagieren; sie hielten deshalb seine Methode für praktisch wertlos. Daß die ungenügende Titerzahl nicht, wie sie meinen, auf die wasserstoffbildende Reaktions-

[1]) *Ann. d. Chem.* **213** (1882), 322.

[2]) New Reduction Methods in Volumetric Analysis (1910), 103.

fähigkeit des Chroms, sondern, wie auch ZIMMERNANN[1]) meint, hauptsächlich auf höchste Luftunbeständigkeit zurückzuführen ist, erhellt sehr klar aus dem Versuche des Verfassers, in welchem gezeigt wird, daß unter gutem Abschluß von Luft und bei geeigneter Regulierung der Acidität eine quantitative Bestimmung des Chromochlorids durch direkte Titration sehr leicht auszuführen ist.

Andererseits erwähnen L. LUNDELL und H. BRIGHT[2]), daß L. F. WITMER am U. S. Bureau of Standards bei dieser Frage insofern Erfolg hatte, als er Chromisalz unter Anwendung des JONESschen Reduktors reduzierte und die resultierende Lösung mit Kaliumpermanganat titrierte. Weder sie noch WITMER selbst geben eine detaillierte Beschreibung dieser Versuche. C. VAN BRUNT[3]) gebrauchte eine von außen elektrisch geheizte Form des Reduktors von JONES, hielt 10—20 Minuten lang die Chromisalzlösung beinahe auf Siedehitze, ließ die reduzierte Chromosalzlösung in einen Überschuß von Ferrialaun einfließen und titrierte die resultierende Lösung mit Kaliumpermanganat. Er gab Werte, welche mit den theoretischen wohl übereinstimmen.

Die Chromisalze sind im allgemeinen durch äußerste Luftunbeständigkeit und stark reduzierende Wirkung charakterisiert, und es besteht kein Zweifel, daß die bisherigen Analytiker wegen dieser eigenartigen Beschaffenheit der Ausnützungsmöglichkeit dieser Salze zur quantitativen Chrombestimmung wenig Aufmerksamkeit geschenkt haben.[4]) Wenn wir aber sichere Versuchsbedingungen für die quantitative Reduktion des Chromisalzes finden und die reduzierte Lösung während der Titrierung leicht beständig erhalten könnten, so ließen sich auf die große Reduktionskraft dieser Chromosalze einige bequeme und genaue Bestimmungsmethoden gründen. Der Verfasser glaubt, daß er dies durch Verwendung der Amalgammethode erzielt hat, und daß er zum ersten Male einige direkte Titrationen auf leichtem und sicherem Wege ausarbeiten konnte, welche im ganzen eine wesentliche Verbesserung und Erweiterung von ZIMMERMANN's Methode darstellen, und er glaubt auch, daß seine Methode vor allen oben erwähnten Verfahren besondere Vorteile bietet, weil sie die kalte Lösung sehr leicht in kurzer Zeit

---

[1]) l. c.
[2]) *Journ. Ind. Eng. Chem.* **15** (1923), 1067.
[3]) *Journ. Amer. Chem. Soc.* **36** (1914), 1426.
[4]) Siehe z. B. TREADWELL, Lehrbuch d. analyt. Chem. I (1923), 104.

reduziert und weil bei ihr die Gefahr der Luftoxydation des reduzierten Chromsalzes gänzlich ausgeschlossen ist.

ZIMMERMANN[1]) bemerkte, daß die Zinkreduktion von Chromi- und Uranylsalzen in salzsaurer Lösung viel schneller als in schwefelsaurer vor sich geht. Es wurde auch in des Verfassers vierter Mitteilung[2]) gezeigt, daß die Zinkamalgamreduktion des Uranylsalzes leicht und vollständig zum U^{III}-Zustand führt, wenn sie in salzsaurer Lösung ausgeführt wird. In schwefelsaurer Lösung aber ist die Reduktion in demselben Zustand keinesfalls vollständig. Der Verfasser vermutete, daß es wohl auch im Falle des Chromisalzes ähnlich sein könnte, was er dann durch Experimente bestätigen konnte.

Versuchsteil.

Als Material für die Experimente wurde reinstes Kaliumbichromat von KAHLBAUM benutzt. Genau $^1/_{60}$ Mol dieses Salzes wurde in einem Liter Wasser gelöst und sein Titer auf reinem Ferrosulfat elektrometrisch festgestellt. Man reduzierte es in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd mit Zinkamalgam[3]) in verdünnter salzsaurer Lösung, bis die Lösung reduziert war und eine hellblaue Farbe annahm, welche sich bei weiterem Schütteln nicht mehr veränderte. Der großen Unbeständigkeit des Chromosalzes wegen wurde die Trennung des Amalgams in drei Stufen ausgeführt. Nach hinreichendem Schütteln wurde nur ein Drittel oder der halbe Teil davon getrennt. Der Reduktor wurde wieder einige Minuten geschüttelt und dann die zweite Portion des Amalgams getrennt und die Lösung mit dem zurückgebliebenen Amalgam wieder geschüttelt. Schließlich trennte man den letzten Teil des Amalgams und ersetzte ihn mit Wasser. Da das im Amalgamaufnehmer enthaltene Wasser vielmals mit dem hineingefallenen Amalgam geschüttelt wurde, war es beim Ersetzen des Amalgams ganz luftfrei, was die unentbehrliche Bedingung zur Erhaltung der vollständig reduzierten Chromolösung darstellte. Die Lösung konnte man nun mit geeignetem Oxydationsmittel titrieren. In diesem Falle muß man nur darauf achten, daß keine Luft in den Reduktor eindringt. Dies läßt sich leicht erzielen durch Halten der angewandten Salzsäurekonzentration

---

[1]) *Ann. d. Chem.* **213** (1882), 324.

[2]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **152** (1926), 378.

[3]) Bezüglich Apparatur und Methoden sei der Leser auf die erste [*Z. anorg. u. allg. Chem.* **138** (1924), 291] und zweite Mitteilung [l. c. **145** (1925), 168] verwiesen.

auf 0,1—2,5 n. Denn wenn man bei größerer Konzentration arbeitet, reagiert die resultierende Chromolösung mit der Säure unter Abgabe von Wasserstoffgas und vermehrt den im Reduktor obwaltenden Druck, was sowohl Kleinerwerden des Titers verursacht als auch Schwierigkeiten beim Einführen der Titerflüssigkeit bietet. Bei oben erwähnter Konzentration ist die Titration leicht durchführbar. Wir wollen im folgenden mehrere Titrationen zusammen mit einigen auf sie bezüglichen Beobachtungen beschreiben.

I. Titration mit Ferrialaun oder Ferrichlorid.

20 oder 50 cm^3 Kaliumbichromatlösung wurden in einen konischen Becher pipettiert und mit konz. Chlorwasserstoffsäure eingedampft, bis das Bichromat vollständig in Kaliumchlorid und Chromichlorid verwandelt war. Dann neutralisierte man die noch vorhandene Salzsäure mit Ammoniak und säuerte die Lösung wieder mit Salzsäure an. Sie wurde im Amalgamreduktor mit Wasser gewaschen und in der Kälte in einer Kohlendioxydatmosphäre geschüttelt. Nach vollständiger Reduktion fügte man 10 cm^3 n-Kaliumrhodanat hinzu und schüttelte die Lösung noch einige Minuten

Tabelle 1.

Titration mit Ferrichlorid.

Nr.	Angew. $K_2Cr_2O_7$ cm^3	HCl-Konzentration (n.)	Verbr. $FeCl_3$ cm^3	Zusatz fremder Stoffe	Bemerkung
1	20	0,2	6,64	—	(Theorie 6,66 cm^3)
2	20	0,3	6,65	—	
3	20	0,3	6,65	5 cm^3 10% $CaCl_2$	Viele andere Salze wurden auch geprüft, aber keinesfalls schädlich gefunden
4	20	0,5	6,67	5 cm^3 10% NaCl	
5	20	2,0	6,65	—	
6	20	2,5	6,64	—	Wasserstoffdruck im Reduktor. Schwer titrierbar
7	20	3,5	6,60	—	Beträchtlicher Druck im Reduktor. Schwer titrierbar
8	50	0,5	16,65	—	(Theorie 16,66 cm^3)
9	50	1,0	16,64	—	
10	50	2,0	16,64	—	
11	20	0,5	6,31	H_2SO_4 (1:1) 10 cm^3	Redukt. unvollständig
12	20	0,5	6,27	20% iges Na_2SO_4, 10 cm^3	„
13	20	0,5	5,88	Dasselbe 20 cm^3	„

länger. Nach Trennung des Amalgams auf dem bereits erörterten Wege wurde die Titration mit $^1/_{10}$ n-Ferrichlorid ausgeführt. Der Einfluß des Säuregrads und der einiger fremder Salze wurde auch untersucht. Wie in Tabelle 1 gezeigt, ist es bequem, die Säurekonzentration auf 0,3—2,5 n. zu halten. Beträchtliche Mengen solcher Chloride wie $CaCl_2$, NH_4Cl, KCl, NaCl, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $ZnCl_2$, $HgCl_2$ und $FeCl_3$ sind ohne Wirkung, während freie Schwefelsäure und Sulfation die Reduktion unvollständig machen. Tabelle 2 zeigt das Resultat der Ferrialauntitration, welche unter den oben als geeignet befundenen Versuchsbedingungen ausgeführt wurde.

Tabelle 2.

Titration mit Ferrialaun.

Nr.	Angew. Cr_2O_3 g	Gef. Cr_2O_3 g	Fehler in Cr_2O_3 g
1	0,3040	0,3036	0,0004
2	0,3040	0,3042	0,0002
3	0,3040	0,3038	0,0002
4	0,3040	0,3040	0,0000
5	0,1520	0,1514	0,0006
6	0,1520	0,1519	0,0001
7	0,1520	0,1521	0,0001

II. Titration mit Kaliumpermanganat.

Die wie oben erhaltene Chromolösung wurde mit $^1/_{10}$ n-Kaliumpermanganat bestimmt. Der Endpunkt war ganz scharf, und zufriedenstellende Resultate wurden erhalten (Tabelle 3). Der Titer wurde mit oder ohne Zusatz von Manganosulfat praktisch derselbe.

Tabelle 3.

Titration mit Permanganat.

Nr.	Angew. Cr_2O_3 g	Gef. Cr_2O_3 g	Fehler in Cr_2O_3 g
1	0,05067	0,05061	0,00005
2	0,05067	0,05076	0,00009
3	0,05067	0,05066	0,00001
4	0,05067	0,05064	0,00003
5	0,12666	0,12703	0,00037
6	0,12666	0,12652	0,00014
7	0,12666	0,12666	0,00000
8	0,12666	0,12652	0,00014

ZIMMERMANN konnte bei seinem Versuche, in welchem das überschüssige Permanganat mit Ferrosulfat bestimmt wurde, ohne Manganosulfatzusatz kein gutes Resultat erhalten.[1]) Der Grad der

[1]) *Ann. d. Chem.* **213** (1882), 325.

störenden Wirkung der Salzsäure auf Permanganat ist vielleicht in großem Maße durch die Reaktionsfähigkeit der auf Permanganat wirkenden Substanz bedingt. Je rascher sie ist, desto kleiner ist die störende Wirkung. Deshalb ist es möglich, daß in unserem Falle die äußerst rasche Wirkung zwischen Chromosalzen und Permanganat die Chlorentwicklung praktisch vernichtete.

III. Titration mit Kaliumbichromat.

Wie in der vierten[1]), fünften[2]) und sechsten Mitteilung[3]) erwähnt, fand KNOP[4]) im Diphenylamin einen vorzüglichen inneren Indicator für die Bichromattitration des Eisens. Die Anwendung dieses Indicators wurde auf Vanadium[5]), Uran[6]), Titan und Ferricyanid[7]) erweitert. Auch noch eine andere Anwendung wurde hier bei der Titration der Chromosalze möglich gefunden. Wenn man das Chromosalz mit Kaliumbichromat (ohne Phosphorsäurezusatz) in Gegenwart von Diphenylamin titriert, erhält es einen äußerst scharfen, charakteristischen Endpunkt, wie in den oben erwähnten Fällen. Diese Methode liefert ganz befriedigende Resultate (Tabelle 4, I). Die Endpunktkorrektion wurde gleich Null gefunden.

Tabelle 4.

Direkte Titration mit Kaliumbichromat. I.

Nr.	Angew. Cr_2O_3 g	Gef. Cr_2O_3 g	Fehler in Cr_2O_3 g
1	0,05067	0,05061	0,00005
2	0,05067	0,05067	0,00000
3	0,05067	0,05053	0,00014
4	0,05067	0,05064	0,00003
5	0,12666	0,12652	0,00014
6	0,12666	0,12645	0,00021
	Titration mit Kaliumbichromat. II.		
1	0,3040	0,3036	0,0004
2	0,3040	0,3042	0,0002
3	0,3040	0,3046	0,0006
4	0,3040	0,3040	0,0000
5	0,3040	0,3049	0,0009
6	0,1013	0,1007	0,0006
7	0,1013	0,1014	0,0001
8	0,1013	0,1012	0,0001

[1]) SOMEYA, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **152** (1926), 368.
[2]) l. c., S. 383.
[3]) l. c., S. 376.
[4]) *Journ. Amer. Chem. Soc.* **46** (1924), 265.
[5]) N. H. FURMAN, *Journ. Ind. Eng. Chem.* **17** (1925), 314.
[6]) SOMEYA, vierte und fünfte Mitteilung.
[7]) SOMEYA, sechste Mitteilung.

Die Salzsäurekonzentration wurde bei der Reduktion auf 1 n. eingehalten. Auch kann man, nach Hinzufügen eines Überschusses von Ferrialaun, ganz wie gewöhnlich unter Anwendung von Diphenylamin titrieren (Tab. 4, II).

IV. Differentialtitration von Chrom und Eisen.

Für diesen Zweck wurde ein Gemisch von Ferrichlorid und Chromichlorid mit Zinkamalgam reduziert und dann die reduzierte Lösung mit Ferrialaun titriert, wobei man Rhodankalium als Indicator gebrauchte. Dies gab die Chrommenge. Die Summe von Eisen und Chrom wurde durch Titrieren mit Kaliumbichromat ermittelt, indem man auch hier Diphenylamin als Indicator benutzte. In diesem Falle aber wurde die Endpunktkorrektion als 0,13 cm^3 gefunden, welche etwas größer ist als die der Titration von Eisen allein (Tabelle 5). Auch verfährt man in anderer Weise. Erst wurde die reduzierte Lösung mit Luft geschüttelt, wodurch nur das Chrom oxydiert wurde. Das dann folgende Titrieren mit Kaliumbichromat gab die Eisenmenge, während die Summe beider Elemente wie oben ermittelt wurde. Oder man fügte einen Überschuß von Ferrichlorid zu der reduzierten Lösung hinzu und ermittelte die Summe, während Eisen oder Chrom wie oben ermittelt wurden. Der Kürze wegen sind die experimentellen Daten für die beiden letzteren Fälle weggelassen.

Tabelle 5.

Differentialtitration von Eisen und Chrom.

Nr.	Angew. Cr_2O_3 g	Gef. Cr_2O_3 g	Fehler in Cr_2O_3 g	Angew. Fe_2O_3 g	Gef. Fe_2O_3 g	Fehler in Fe_2O_3 g
1	0,05067	0,05071	0,00004	0,15658	0,15616	0,00042
2	0,05067	0,05067	0,00000	0,15658	0,15600	0,00002
3	0,05067	0,05064	0,00005	0,15658	0,15576	0,00018
4	0,05067	0,05053	0,00014	0,15658	0,15616	0,00042

Wenn versucht wurde, diese Titration auf die Analyse von Eisen–Chromlegierung anzuwenden, so wirkte die Verunreinigung in derselben bei der Titration schädlich und führte immer zu einem zu kleinen Resultat. Man verzichtete deshalb auf diese Methode und bestimmte das Chrom im Eisen durch Titrieren vermittels einiger Farbstoffe. Aus vielen Versuchen wurde das Methylenblau als der geeignetste gefunden.

V. Titration mit Methylenblau.

Methylenblau besitzt für diese Titration sehr angenehme Eigenschaften. 1. seine Wasserlöslichkeit ist groß, 2. die wäßrige Lösung ist ganz stabil, 3. seine reduzierte Form, Methylenweiß, ist fast farblos, während die oxydierte Form so tiefblau ist, daß ein einziger Tropfen der 0,07 %igen Lösung den Titrationsendpunkt gut erkennen läßt, 4. der Farbstoff ist nicht kostspielig und leicht zugänglich. Das Handelsprodukt „Methylenblau BB extra“ von KAHLBAUM wurde nach BERNTHSEN[1]) mit Kaliumjodid gefällt, aus Wasser viermal umkrystallisiert und bei 100° getrocknet. 0,7 g davon wurden in einem Liter Wasser gelöst. Seinen Titer stellte man empirisch her durch Titrieren mit diesem Farbstoffe der bekannten (genau $^1/_{600}$ Mol als gewogen) Kaliumbichromatlösung nach seiner Zinkamalgamreduktion. 20 cm³ der Lösung wurden zu jedem Versuche benutzt. Tabelle 6 zeigt die Beleganalyse.

Tabelle 6.

Titration mit Methylenblau.

Nr.	Angew. Cr_2O_3 g	Gef. Cr_2O_3 g	Fehler in Cr_2O_3 g
1	0,005067	0,005075	0,000008
2	0,005067	0,004938	0,000029
3	0,005067	0,005075	0,000008
4	0,005067	0,005067	0,000000
5	0,005067	0,004981	0,000086
6	0,005067	0,005075	0,000008

Diese Titration wurde mit gutem Erfolg auf die Analyse von Ferrochrom und Nichromstahl angewandt. Die Methode ist höchst einfach und gibt genaue Resultate in sehr kurzer Zeit; denn für diesen Zweck braucht man nur eine kleine Probemenge in Salzsäure aufzulösen und nach Neutralisierung des Überschusses der Säure mit Zinkamalgam in schwach salzsaurer Lösung zu reduzieren und mit 0,07 %igem Methylenblau zu titrieren. Die folgende Tabelle zeigt einige Beispiele der Analyse von Normalproben aus dem U. S. Bureau of Standards. Man sieht aus der Tabelle leicht, daß die individuellen Schwankungen in dem Titer nach des Verfassers Methode klein sind, so daß dies Verfahren den meisten anderen Methoden zur Chrombestimmung in bezug auf Genauigkeit und Einfachheit vorzuziehen ist (Tabelle 7).

[1]) *Ber.* **16** (1883), 1027.

Tabelle 7.

Analyse von Chrom in Eisen-Chromlegierungen

Nr. 32a. Chromnickelstahl. Analysendata für Chrom.

Cr = (Persulfatoxydation) 0,890; 0,912; 0,88; 0,88; 0,849; 0,903; 0,865. Mittel 0,883%.
Cr = (B. S. Hydrolyse und Schmelzverfahren) 0,90; 0,88; 0,910%.
Cr = (Permanganatoxydation) 0,89; 0,846; 0,859%.
Cr = (elektrometrische Titration) 0,905%.
Cr = ($KClO_3$-Oxydation) 0,882%.

Analysiert vom Verfasser (Zinkamalgam-Methylenblaumethode):

Cr = $0{,}897_5$; 0,898; 0,898; 0,896; 0,898%; Mittel 0,897%.

Nr. 64. Ferrochrom (Hochkohlenstoffhaltiges). Analysendata für Chrom.

Cr = (Persulfatoxydation) 67,97%.
Cr = (elektrometrische Titration) 67,75; 67,95%.
Cr = (direktes Schmelzen, Titration mit $FeSO_4$ und $KMnO_4$) 67,82; 68,00%. 67,77; 67,86; 67,82; 67,88; 68,02%.

Analysiert vom Verfasser: Einwage 0,1000 g. Auflösen in Salzsäure; Rückstand zweimal mit Natriumperoxyd geschmolzen und mit Wasser und schließlich mit sehr verdünnter Salzsäure ausgelaugt. $^1/_{10}$ Portion der vereinigten Lösung wurde mit Zinkamalgam reduziert und mit Methylenblau titriert.

Cr = 67,95; 68,962; 67,97; 67,92; 67,98; 67,67%. Mittel 67,91%.

VI. Bestimmung von Chlorat.

In der vierten Mitteilung[1]) wurde eine Bestimmungsmethode des Chlorats erwähnt, nach welcher eine bestimmte Quantität von Titantetrachlorid mit Zinkamalgam reduziert und nach Einführung des zu bestimmenden Chlorats das zurückgebliebene dreiwertige Titan mit Kaliumbichromat in Gegenwart von Diphenylamin als Indicator bestimmt wurde. Das Titansalz wurde nun bei diesem Verfahren durch das billigere Chromosalz ersetzt. Die Resultate waren befriedigend. Auch wurde der Überschuß des Chromosalzes nach Hinzufügen von überschüssigem Ferrialaun ermittelt (Tab. 8).

Tabelle 8.

Bestimmung von Chlorat.

Nr.	Angew. $KClO_3$ g	Gef. $KClO_3$ g	Fehler in $KClO_3$ g
1	0,02018	0,02043	0,00025
2	0,02018	0,02044	0,00026
3	0,02018	0,02034	0,00016
4	0,02018	0,02045	0,00027
5	0,01009	0,01013	0,00004
6	0,01009	0,01003	0,00006
7	0,01009	0,01007	0,00002
8	0,01009	0,01013	0,00004

[1]) Someya, l. c.

VII. Reduktion mit Bleiamalgam.

Orientierende Versuche zeigten, daß mit Bleiamalgam die Reduktion von Chromichlorid in größerem oder kleinerem Umfange stattfindet, und daß die Reduktionsfähigkeit mit der Konzentration der Salzsäure wächst. Eine vollständige Reduktion erzielte man nur mit einer sehr konzentrierten Säure (spez. Gew. 1,19). Deshalb wurden die Versuche genau wie im Falle der Reduktion von Wolframsäure ausgeführt, welche in der zweiten Mitteilung[1]) beschrieben worden ist. Die Reduktionsapparatur und das Amalgam wurden mit konzentrierter Salzsäure gewaschen und der untere Amalgamaufnehmer mit frisch gekochter Salzsäure gefüllt. Nach Einführung des Bleiamalgams wurde die zu reduzierende Chromichloridlösung mit konzentrierter Salzsäure eingewaschen, welche selbst mit derselben Säure auf ein kleines Volum eingedampft worden war. Nach Austreibung der Luft in dem Reduktor mit Kohlendioxyd, wurde sie in der Kälte geschüttelt. Nach vollständiger Reduktion, welche man aus dem Hellblauwerden der Lösung erkennt, führte man drei Tropfen Diphenylaminlösung ein und schüttelte wieder. Nach der Trennung des Amalgams auf dem bereits erwähnten Wege titrierte man die Lösung mit Kaliumbichromat, bis die tiefblaue Farbe die grüne vollständig überdeckte. Der Endpunkt ist äußerst scharf, und es befördert in diesem Falle keine Korrektion den Indicator. Die folgende Tabelle zeigt die Resultate, welche genau sind.

Tabelle 9.

Reduktion mit Bleiamalgam.

Nr.	Angew. Cr_2O_3 g	Gef. Cr_2O_3 g	Fehler in Cr_2O_3 g
1	0,05067	0,05060	0,00007
2	0,05067	0,05067	0,00000
3	0,05067	0,05070	0,00003
4	0,05067	0,05073	0,00006
5	0,12666	0,12666	0,00000
6	0,12666	0,12645	0,00021
7	0,12666	0,12652	0,00014

Zusammenfassung.

1. Es wurde gezeigt, daß unter geeigneten Bedingungen Zink- oder Bleiamalgam Chromichlorid in salzsaurer Lösung quantitativ in Chromosalz überführt; einige neue und genaue Verfahren zur Chrombestimmung durch Amalgam wurden ausgearbeitet.

[1]) Someya, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **145** (1925), 168.

2. Das Verfahren wurde auf die Bestimmung eines Gemisches von Chrom und Eisen, sowie auf die des Chroms in Eisen-Chromlegierungen und des Chlorats erfolgreich angewandt.

Zum Schluß möchte Verfasser Herrn Direktor Prof. Dr. HONDA, der dieser Untersuchung viel Interesse entgegengebracht hat, und Herrn Prof. Dr. KOBAYASHI für seine freundliche, kritische Durchsicht dieser Abhandlung seinen herzlichsten Dank aussprechen.

Sendai *(Japan), Tohoku Imperial University, Research Institute for Iron, Steel and other Metals, Laboratory of Chemical Analysis, September 1926.*

Bei der Redaktion eingangen am 18. November 1926.

Über die quantitative Bestimmung der Ameisensäure.

Von F. Oberhauser und W. Hensinger.

Mit einer Figur im Text.

Zur quantitativen Bestimmung der Ameisensäure, die in der Technik ausgedehnte Verwendung findet, sind viele gravimetrische, titrimetrische und gasvolumetrische Methoden ausgearbeitet worden, die zum Teil sehr umständlich sind und peinliche Ausführung erfordern. Auf die gesamte Literatur einzugehen erübrigt sich, da Bror Holmberg und Sven Lindberg[1]) eine ausführliche Übersicht über die in Frage kommenden Arbeiten gegeben haben.

Permanganatmethode.

Bei der Ausführung der Ameisensäurebestimmung mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung nach Lieben[2]) ergeben sich insofern Schwierigkeiten, als der auftretende Niederschlag von Mangandioxydhydrat sich sehr schlecht absetzt, ja sogar ein Teil kolloidal in Lösung bleibt, der Flüssigkeit eine bräunliche Färbung verleiht und so eine Erkennung des Umschlagspunktes sehr beeinträchtigt.

Nach unseren Beobachtungen läßt sich die Bestimmung genau und schneller ausführen, wenn man der mit Natriumcarbonat neutralisierten Lösung etwa 10—20 cm^3 einer kalt gesättigten reinen Natriumacetatlösung zusetzt, und dann bei Wasserbadtemperatur die Permanganatlösung einfließen läßt. Die Wirkung des Natriumacetates beruht darauf, daß es als Elektrolyt das kolloidal gelöste Mangandioxyd ausflockt und das schnelle Absetzen des Niederschlages unterstützt. Ebenso wirkt ein Zusatz von Kaliumbifluorid beschleunigend auf die Fällung des Mangandioxyds, aber nicht in dem Maße wie Natriumacetat. Die Einwirkungsdauer des Permanganats und des Mangandioxyds auf Ameisensäure beträgt so bis zum Ende der Reaktion nur etwa 15 Minuten.

---

[1]) *Ber.* **56** (1923), 2048.

[2]) Monatshefte **14** (1893), 746; **16** (1895), 219.

Bei einer anderen Modifikation des Verfahrens von H. C. JONES zeigten Versuche, daß die angegebene Reaktionsdauer von 5 bis 10 Minuten im Wasserbad bei weitem nicht ausreicht, die Ameisensäure quantitativ zu Kohlendioxyd zu oxydieren; es werden innerhalb 10 Minuten höchstens 70% des anwesenden Formiats umgesetzt. Erst nach $^3/_4$stündiger Behandlung auf dem Wasserbade war die Reaktion vollkommen beendet.

Bromometrische Methode.

Verhältnismäßig leicht und exakt lassen sich Ameisensäure und deren Salze auch bei Anwesenheit anderer reduzierender Substanzen wie Weinsäure u. a., die bei der manganometrischen Titration immer stören, bei Verwendung einer Bromlösung in n-KBr-Lösung nach folgender Reaktionsgleichung bestimmen:

$$HCOOH + Br_2 = CO_2 + 2HBr.$$

Dabei hat man nur dafür Sorge zu tragen, daß die Reaktion in neutraler oder essigsaurer Lösung vor sich geht.

Als Standardlösung benutzten wir eine Lösung von reinem Bariumformiat. Dieses Salz, das nicht hygroskopisch ist und schön kristallisiert erhalten werden kann, stellten wir in der Weise her, daß wir reines überschüssiges Bariumcarbonat mit etwa 96%iger Ameisensäure versetzten, mit Wasser verdünnten und abfiltrierten. Aus der eingeengten Lösung fällt Alkohol das kristallisierte Bariumformiat aus, das abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und bei 100° bis 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wird. Durchgeführte Analysen ergaben bei einem theoretischen Gehalt von 60,41% Ba, 10,56% C und 0,89% H entsprechend 39,59% $(HCOO)_2$-Werte, die in folgender Tabelle eingetragen sind.

Tabelle 1.

Ba in %	C in %	H in %
60,26	10,38	0,75
60,54	10,42	0,82
60,50	10,39	0,90
60,33	10,48	0,82

Im Mittel wurden also 60,4% Ba und 39,6% $(HCOO)_2$ gefunden.

Der Bariumgehalt wurde durch Abrauchen mit konz. Schwefelsäure als Bariumsulfat bestimmt. Der Kohlenstoff wurde durch

Verbrennen des Formiats im Sauerstoffstrom ermittelt. Da das Bariumformiat beim Glühen im Sauerstoffstrom unter 1500° nicht quantitativ in Oxyd übergeführt wird, sondern zum größten Teil als Carbonat zurückbleibt, machten wir im Sauerstoffstrom in einem dem Verbrennungsrohr vorgeschalteten Entwicklungskolben aus konz. Phosphorsäure und einer abgewogenen Menge Bariumformiat Ameisensäure frei und verbrannten diese oder mischten eine bestimmte Menge Bariumformiat mit etwa der 10fachen Menge Mononatriumphosphat und unterwarfen dieses Gemenge der Verbrennung. Der Wasserstoffgehalt wurde in einer besonderen Bestimmung nach der gewöhnlichen Verbrennungsmethode festgestellt.

Bromometrisch läßt sich die Bestimmung nach folgender Arbeitsvorschrift ausführen: In eine enghalsige Stöpselflasche bringt man die zu bestimmende Substanz, setzt etwa 10 cm^3 einer gesättigten Natriumbicarbonat- oder reiner Natriumacetatlösung hinzu und dann Brom in n-KBr-Lösung bis zur lebhaften Gelbfärbung, läßt etwa 15 Minuten stehen, gibt dann überschüssige 0,1 n. arsenige Säure hinzu, säuert vorsichtig an und titriert unter Zugabe eines Indicators, am besten Indigocarmin-Styphninsäure (2 : 1)[1]) mit Brom aus. Potentiometrisch läßt sich die Bestimmung nicht durchführen.

Folgende Werte wurden bei der bromometrischen Titration des Bariumformiats gefunden.

Tabelle 2.

Abgewogen	Bromometrisch
0,0812 g $Ba(HCOO)_2$	0,0809 g $Ba(HCOO)_2$
0,0647 „ „	0,0648 „ „
0,0773 „ „	0,0771 „ „
0,0406 „ „	0,0409 „ „
0,1294 „ „	0,1288 „ „
0,1680 „ „	0,1683 „ „

Das Endvolumen betrug bei allen Versuchen 100 cm^3.

Ferner wurde getrocknetes Natriumformiat von Kahlbaum bromometrisch teils unter Zusatz von Natriumbicarbonat teils von Natriumacetat bestimmt. Es ergaben sich vollkommen gleichwertige Resultate. Zusätze von reiner Essigsäure beeinträchtigen die Resultate in keiner Weise.

[1]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **139** (1924), 40.

Tabelle 3.

Abgewogen	Bromometrisch
0,0483 g HCOONa	0,0485 g HCOONa
0,0574 „ „	0,0570 „ „
0,1123 „ „	0,1128 „ „
0,1643 „ „	0,1646 „ „

Daß die nach der Reaktionsgleichung entstehende Bromwasserstoffsäure stark verzögernd auf die quantitative Umsetzung einwirkt, auch wenn ein bedeutender Überschuß von Brom zugesetzt wird, zeigen folgende Versuchsergebnisse:

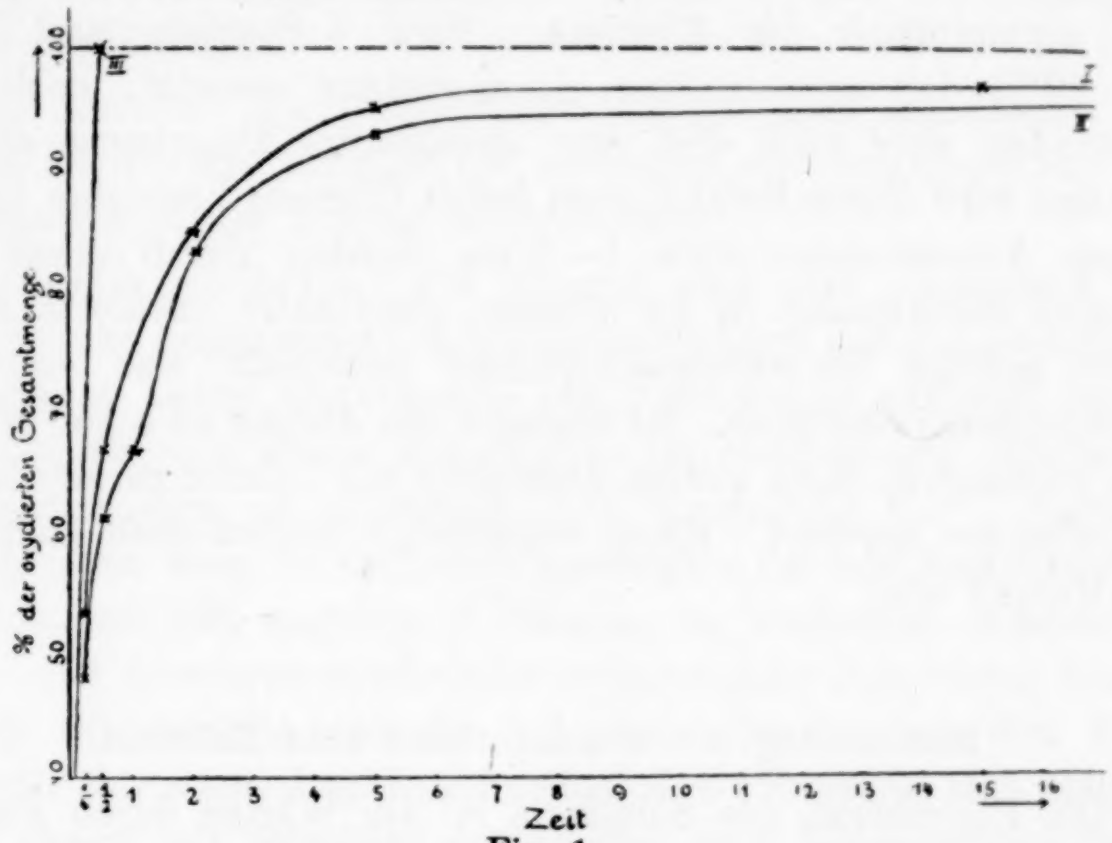


Fig. 1.

Es wurden in Stöpselflaschen jeweils 0,0482 g Ameisensäure mit der 1,5fachen Menge der nach der Reaktionsgleichung erforderlichen 0,1 n-Brom in KBr-Lösung versetzt, auf 60 cm³ verdünnt, teils im Licht (a), teils im Dunkeln (b) stehenlassen und nach bestimmten Zeitintervallen das Brom der Reaktionsmischung zurückgemessen. Die Werte sind in Tabelle 4 und in Figur 1 angegeben.

Tabelle 4.

Einwirkungsdauer des Broms	Ameisensäure gef. a	b
15 Minuten	0,0256 g	0,0233 g
30 „	0,0366 „	0,0323 „
2 Stunden	0,0407 „	0,0404 „
5 „	0,0459 „	0,0446 „
15 „	0,0480 „	0,0470 „
40 „	0,0482 „	0,0477 „

Figur 1 enthält 3 Kurven, die sich auf ein und dieselbe Menge Ameisensäure beziehen; I veranschaulicht die Reaktion beim Stehen im Sonnenlicht, II im Dunkeln, III bei Zusatz von Natriumacetat. Es geht aus der Tabelle 4 hervor, daß die Oxydation der schwach dissoziierten Ameisensäure an sich rasch verläuft und bei kleinen Konzentrationen der Bromwasserstoffsäure noch ziemlich groß ist. Mit der Steigerung der Konzentration der Mineralsäure, die ja direkt von der Zeit abhängig ist, nimmt die Oxydation schneller ab als die Konzentration der Säure zunimmt. Die auf Grund obiger Zahlen konstruierten Kurven steigen momentan stark an und nähern sich dann asymptotisch der Abszisse. Nach 4 Stunden sind bereits etwa 90% der angewandten Ameisensäure zersetzt, nach etwa 40 Stunden aber wird erst eine quantitative Umsetzung erreicht. Bestätigt wird dieser Befund auch durch folgende Versuche: Geringe Mengen Ameisensäure etwa 1—2 mg werden durch etwas überschüssige Bromlösung in 15 Minuten quantitativ oxydiert; die gebildete geringe Bromwasserstoffmenge beeinflußt also kaum die Reaktionsgeschwindigkeit. Ist dagegen von Anfang an schon Mineralsäure vorhanden, dann werden überhaupt nur äußerst geringe Mengen Ameisensäure oxydiert. Einen hemmenden Einfluß üben auch große KBr-Mengen aus.

Bestimmung der Ameisensäure über Kalomel.

Die Eigenschaft des Sublimats in der Wärme durch Formiate zu Kalomel reduziert zu werden, ist bereits mehrmals analytisch zur Ameisensäurebestimmung verwertet worden. Die Methode hat den Vorteil, daß nur wenige reduzierende Stoffe diese Fähigkeit mit der Ameisensäure teilen und daß die Reaktion auch noch in sehr großer Verdünnung quantitativ verläuft; bei Ausführung dieses Verfahrens erwies sich als schwerwiegender Nachteil der überaus träge Verlauf der Reaktion, 6—10 Stunden, dessen Ursache besonders in der Verwendung von mineralsauren Lösungen liegt. Außerdem wächst noch während der Oxydation die Wasserstoffionenkonzentration bedeutend. Dazu kommt, daß man zur Ermittlung der quantitativen Verhältnisse bei der gravimetrischen Bestimmung des Kalomels stehen geblieben ist. Es sind gewisse Vorsichtsmaßregeln einzuhalten beim Ausfällen und infolge des nicht geringen Dampfdruckes des Kalomels bei höherer Temperatur auch beim etwa 8stündigen Trocknen des Niederschlages bei 100°.

Diese Übelstände lassen sich nun, wie wir gefunden haben, leicht beseitigen. Da es außerordentlich langwierig ist, eine Lösung, die bei ihrer Reaktion dauernd Mineralsäure entwickelt, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend gehemmt wird, möglichst nahe am Neutralpunkt zu halten, erstrebten wir durch Zusatz von überschüssigem Natriumacetat eine möglichst geringe Wasserstoffionenkonzentration. An Stelle der freien Mineralsäure tritt sofort die nur wenig dissoziierte Essigsäure. Das überschüssige Natriumacetat drängt wieder die Essigsäuredissoziation zurück. In der Tat erreichten wir so einen wesentlich rascheren und regelmäßigeren Verlauf der Reaktion.

Die absolute Quecksilberchloridmenge muß mindestens das 1,5fache der Theorie betragen und außerdem eine bestimmte Mindestkonzentration in der Lösung überschreiten.

Arbeitsvorschrift. Die Lösung wird mit mindestens dem 1,5fachen der angewandten Ameisensäuremenge mit Sublimatlösung und dann so lange tropfenweise mit Natronlauge versetzt, bis die ganze Lösung von etwas kolloidalem Quecksilberoxyd opalesciert Die Konzentration an Sublimat muß mindestens 0,5% betragen. Nun gibt man etwa 10 cm^3 einer gesättigten reinen Natriumacetatlösung zu und läßt ungefähr 2 Stunden im kochenden Wasserbade stehen. Bei Anwesenheit störender reduzierender Substanzen filtriert man den Niederschlag, wäscht gut aus, gibt ihn mit dem Filter oder spült ihn nach dem Durchstoßen des Filters in eine Stöpselflasche, säuert mit Salzsäure gut an und setzt überschüssige Bromlösung hinzu. An Stelle von Bromlösung läßt sich ebensogut Bromatlösung mit oder ohne KBr-Zusatz verwenden. Nach einigen Minuten wird die überschüssige Bromlösung nach der üblichen Weise zurücktitriert. Bei Abwesenheit von störenden Substanzen erübrigt sich das Filtrieren. Ein Zusatz von Essigsäure schadet in keiner Weise. Die Resultate der ausgeführten Versuche sind auch bei ganz geringen Formiatmengen sehr genau.

Tabelle 5.

Angewandt	Bromometrisch
0,0025 g HCOOH	0,0023 g HCOOH
0,0043 „ „	0,0046 „ „
0,0250 „ „	0,0252 „ „
0,0750 „ „	0,0754 „ „
0,1085 „ „	0,1080 „ „

Die Untersuchung des Natriumacetates (Natr. acet. puriss. crist.), des käuflichen 98%igen Eisessigs (v. A. Wacker) und der verdünnten Essigsäure auf einen etwaigen Ameisensäuregehalt ergaben nach obiger Methode folgende Resultate: 10 cm³ Eisessig (98%ig) enthielten 0,0154 g HCOOH, 3 g Natriumacetat enthielten 0,0023 g HCOOH, 10 cm³ Essigsäure (80%ige) enthielten 0,0210 g HCOOH.

Wurde aber der Eisessig über Kaliumbichromat oder über gepulvertem Kaliumpermanganat nach den Angaben von W. Manchot und F. Oberhauser[1]) destilliert und das Natriumacetat aus so gereinigtem Eisessig durch Neutralisation mit Natronlauge hergestellt, dann wurde auch keine Spur Ameisensäure mehr gefunden.

[1]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **139** (1924), 41.

München, *Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Januar 1927.

Oberflächenspannung und Viscosität von wäßriger Kalium-, Natrium-, Lithium-, Thallium-, Barytlauge und Natriumcarbonatlösung.

Von O. Faust.

Die Oberflächenspannung von Laugen ist verschiedentlich Gegenstand der Untersuchung gewesen. Die ältesten Untersuchungen dürften von Röntgen und Schneider[1]) herrühren, die u. a. auch die Oberflächenspannung von Laugen nach der Steighöhenmethode untersucht haben. Auch Dohmke[2]) hat Natriumhydroxydlösungen untersucht; die Ergebnisse sind zum Teil von Freundlich[3]) diskutiert worden. Die vorhandenen Untersuchungen gehen aber größtenteils nicht in die Gebiete hoher Konzentrationen, die insbesondere für die Praxis von Wichtigkeit sind.

Im Zusammenhang mit an anderer Stelle[4]) mitgeteilten Untersuchungen über die Quellung von Baumwollzellulose und Sulfitzellstoff in Kali- und Natronlauge verschiedenster Konzentration habe ich die Oberflächenspannung dieser Laugen und noch einiger anderer Laugen, zugleich mit der Viscosität bestimmt. Auch die Viscosität von Laugen ist zum geringen Teil schon von Röntgen[5]) und von Kanitz[6]) untersucht worden; aber auch hier gilt das Vorhergesagte. Ich habe darum auch die Viscosität der untersuchten Laugen unter Benutzung des früher von mir[7]) beschriebenen Viscosimeters untersucht.

Die Viscosität der Laugen wächst mit steigender Konzentration stark an, und zwar am stärksten bei Natronlauge, schwächer bei Kalilauge; die an anderen Laugen und auch an Sodalösung gemessenen

---

[1]) Röntgen u. Schneider, *Wied. Ann.* **29** (1886), 209.

[2]) Dohmke, *Abh. d. Eich.-Kom.* **3** (1902), 1.

[3]) Freundlich, Capillarchemie, 3. Aufl., S. 83, Akadem. Verlagsges. Leipzig 1923.

[4]) O. Faust, *Cell.-Chem.* **7** (1926), 153 und 155.

[5]) Röntgen, *Wied. Ann.* **22** (1884), 510.

[6]) Kanitz, *Z. f. physikal. Chem.* **22** (1897), 336.

[7]) O. Faust, *Z. f. Elektrochem.* **13/14** (1915), 324.

Werte liegen zwischen den für Kali- und Natronlage bestimmten Werten. Lithiumhydroxyd fällt fast mit der Natronlauge zusammen. Das Thalliumhydroxyd zeigt die Erscheinung der sogenannten „negativen" Viscosität, auf die wohl zuerst von ARRHENIUS[1]) in seiner bekannten Arbeit und später von W. TAYLOR[2]), sowie von TAYLOR und ROMCKEN[3]) hingewiesen worden ist. Eine Diskussion hierüber findet sich auch in dem Werk von SMILES-HERZOG.[4])

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß beim Thalliumhydroxyd die geringe Hydratisierung der Ionen mit der Erscheinung der negativen Viscosität zusammenhängt. Nach den Angaben der Literatur[5]) neigt das Thalliumhydroxyd sogar zur Anhydridbildung, indem durch mehrtägiges Stehen eine Thallohydroxydlösung sich in eine Thallooxydlösung umwandeln soll. Im übrigen gemahnt die Erscheinung der negativen Viscosität an die Viscositätskurven von Flüssigkeitsgemischen[6]), die ein Minimum aufweisen.

Die nach den Angaben von BAHR hergestellte Lösung zeigt den von dem genannten Autor betonten ausgezeichneten Reinheitsgrad, eine Änderung der Oberflächenspannung oder der Viscosität durch mehrtägiges Stehenlassen der Lösung, die etwa auf eine zunehmende Anhydridbildung hingewiesen hätte, konnte jedoch nicht festgestellt werden.

Die Oberflächenspannung, die durch Bestimmung des Tropfengewichts mit der früher von mir[6]) beschriebenen Apparaturanordnung in dem bekannten Stalagmometer nach TRAUBE[7]), ebenfalls bei + 20° ermittelt wurde, wächst mit steigender Laugenkonzentration stetig an. Die Oberflächenspannungen wachsen langsam mit der Konzentration, und auch hier fallen (bis zu etwa $3^1/_2$fach normalen Lösungen) die Werte für die verschiedenen Laugen in einer Geraden zusammen. Die Sodalösung hat eine etwas geringere Oberflächenspannung. Bei höheren Konzentrationen über 6fach normal hat die Kalilauge die höchste Oberflächenspannung, die Natronlauge liegt tiefer. Für die anderen untersuchten Stoffe konnten Feststellungen bei höheren Konzen-

---

[1]) ARRHENIUS, *Z. f. physikal. Chem.* **1** (1887), 208.

[2]) W. TAYLOR, *Edinborough Proceedings* **25** (1904), 227; ibid. II Nr. 15 (1906).

[3]) W. TAYLOR u. C. ROMCKEN, *Edinborough Proceedings* **25** (1904), 231.

[4]) S. SMILES u. R. O. HERZOG, Chem. Konstitution und physikalische Eigenschaften. Verlag Steinkopf, Dresden 1914, S. 108—109.

[5]) F. BAHR, *Z. anorg. Chem.* **71** (1911), 79—95.

[6]) O. FAUST, TAMMANN-Festschrift, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **154** (1926), 61.

[7]) FREUNDLICH, Capillarchemie, 3. Aufl., Akadem. Verlagsges., Leipzig 1923.

trationen, als 4fach normalen, wegen der Löslichkeitsgrenze nicht gemacht werden. — Nachstehend sind die genauen Untersuchungsergebnisse tabellarisch zusammengestellt.

1. Natriumhydroxydlösung.

Normalität	Gewichts-Proz.	Oberflächenspannung + 20°	Viscosität in CGS.-Einh. + 20°	spez. Gew. 20°
$\frac{0{,}257}{1}$ n	1,02	73,4	0,01053	1,011
$\frac{1{,}31}{1}$ n	5,00	74,8	0,01337	1,0538
$\frac{2{,}77}{1}$ n	10,00	77,0	0,01870	1,1089
$\frac{6{,}09}{1}$ n	20,00	85,0	0,04502	1,2191

2. Kaliumhydroxydlösung.

$\frac{0{,}257}{1}$ n	1,43	73,0	0,01034	1,013
$\frac{1{,}363}{1}$ n	7,02	74,9	0,01150	1,064
$\frac{2{,}813}{1}$ n	13,99	77,9	0,01382	1,1303
$\frac{6{,}434}{1}$ n	28,38	87,5	0,02454	1,2743

3. Lithiumhydroxydlösung.

$\frac{4{,}089}{1}$ n	8,938	77,9	0,0248	1,098
$\frac{3{,}22}{1}$ n	7,14	77,4	0,0210	1,083
$\frac{2{,}09}{1}$ n	4,76	75,8	0,0154	1,054
$\frac{1{,}018}{1}$ n	2,38	74,2	0,0123	1,027

4. Bariumhydroxydlösung.

$\frac{0{,}1421}{1}$ n	1,20	72,7	0,00998	1,013

5. Thalliumhydroxydlösung.

$\frac{1{,}4117}{1}$ n	24,16	74,5	0,0068	1,2923
$\frac{0{,}696}{1}$ n	13,44	73,1	0,00797	1,1461
$\frac{0{,}343}{1}$ n	7,07	72,8	0,00887	1,0734

6. Natriumcarbonatlösung.

Normalität	Gewichts-Proz.	Oberflächen-spannung + 20°	Viscosität in CGS.-Einh. + 20°	spez. Gew. 20°
$\frac{1{,}03}{1}$ n	5,22	73,7	0,0114	1,055
$\frac{2{,}22}{1}$ n	10,60	74,9	0,0144	1,111
$\frac{3{,}935}{1}$ n	17,54	77,3	0,0221	1,1891

Die früher von mir bei verschiedenen Laugenkonzentrationen von Kali- und Natronlauge festgestellten, sehr stark verschiedenen Quellungen der Zellulose oder des Zellstoffes können auf die Oberflächenspannung oder auf die Viscosität nicht zurückgeführt werden und müssen als spezifische Eigentümlichkeiten der Zellulose gewertet werden.

Premnitz, *I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Werk Premnitz, Zentrallaboratorium.*

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Januar 1927.

Zur Kinetik der Formiatbildung.

Von Gustav Birstein und Nikolaus Lobanow.

Mit 2 Figuren im Text.

Die Reaktion zwischen Formaldehyd und alkalischen Mitteln in wäßriger Lösung spielt sich nach zwei Hauptrichtungen ab. Während bei schwachen Alkalikonzentrationen und tieferen Temperaturen Kondensationsprozesse vor sich gehen, welche zu zuckerähnlichen Produkten führen, findet bei höheren Konzentrationen bzw. Temperaturen die Bildung von Methylalkohol und Formiaten statt[1]), eine Umwandlung, welche ein Analogon zur bekannten Cannizzaro'schen Reaktion bildet.[2]) Unter gewissen Bedingungen hat die letztere einen nicht umkehrbaren Verlauf, so daß sie als Grundlage zur quantitativen Bestimmung des Formaldehyds benutzt werden kann.[3])

Die Aufklärung des Mechanismus dieses merkwürdigen Reaktionsverlaufes, bei dem ein Oxydationsprodukt neben einem Reduktionsprodukt derselben Molekülgattung gleichzeitig entsteht, ist Gegenstand vielfacher Untersuchungen geworden. Die organisch-chemischen Interpretationen, welche wir in erster Linie Claisen[4]) verdanken, führten zu einer Auffassung, nach welcher zwei Moleküle Aldehyd mit einem Molekül Alkali unter intermediärer Bildung von Äthern unmittelbar zusammentreten, welche beim Zerfall Alkohol und Säure als Endprodukte liefern. Auf Grund dieser Auffassung, die übrigens durch die weiteren Untersuchungen von Tischenko[5]) und seinen Mitarbeitern eine gewisse Abschwächung in ihrer Beweiskraft erfahren hat, läßt sich auch für die Reaktion zwischen Formaldehyd und Natronlauge ein kinetisch trimolekularer Verlauf voraussehen.

Vom Standpunkte der chemischen Kinetik wurde diese Reaktion von H. und A. Euler untersucht, die auf Grund ihrer Versuchsergebnisse die Formiatbildung als bimolekular verlaufenden Vorgang aufzufassen geneigt sind.[6])

---

[1]) O. Loew, *Ber.* **20** (1887), 144; **21** (1888), 270; **39** (1906), 1592; vgl. auch Lieben, *M.* **22** (1901), 308.

[2]) Cannizzaro, *Ann.* **88** (1853), 129.

[3]) M. Klar, Technologie der Holzverkohlung 1921, S. 389.

[4]) *Ber.* **20** (1887), 646.

[5]) Ж **44** (1912), 138.

[6]) *Ber.* **38** (1905), 2551.

Wir glauben wohl annehmen zu dürfen, daß die Ergebnisse von H. und A. Euler aus folgenden Gründen nicht ganz einwandfrei sind. Bei den betreffenden Untersuchungen wurden relativ bedeutende Überschüsse von Formaldehyd benutzt. Deshalb sind die Versuchsergebnisse in erster Linie für die Deutung der Reaktionsordnung des anderen Bestandteiles — im vorliegenden Falle des Natriumhydroxyds — maßgebend und können nicht ohne weiteres für die Beurteilung der Reaktionsordnung des Systems benutzt werden.

Ferner darf nicht verkannt werden, daß während der Reaktion Methylalkohol sich bildet, der einen Rückgang des Dissoziationsgrades von NaOH mit sich bringt, und dadurch die Konzentration der kinetisch maßgebenden Hydroxylionen in bedeutendem Maße beeinflussen kann.

Bei den von uns vorgenommenen Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen wurden Systeme herangezogen, bei denen die Bestandteile der Reaktion in äquivalenten Konzentrationen benutzt worden sind. Außerdem wurden bedeutende Mengen von Methylalkohol herangezogen. Wir hofften dadurch auch diejenigen — im übrigen unbedeutenden — Störungen zu eliminieren, welche auch daraus entstehen können, daß in Gegenwart von Formaldehyd der Dissoziationsgrad des NaOH an und für sich Änderungen erleidet, die von der Konzentration des Formaldehyds abhängig sind, und die im schwachen einbasischen Säurecharakter, welcher von Euler dem Formaldehyd zugeschrieben wird, ihre Deutung gefunden haben.[1])

Wir benutzten das käufliche Formaldehyd von Schering, welches durch Destillation gereinigt worden ist, wobei wir die Fraktionen zwischen 97° und 101° sammelten. Es resultierten dabei Lösungen, deren Formaldehydgehalt, welcher nach der Jodmethode von Romjin[2]) bestimmt wurde, sich zwischen 36 und 38 % bewegte. Der Methylalkohol dieser Fraktionen wurde nach der Bisulfitmethode von Bamberger[3]) bestimmt und lag bei etwa 1 %. Wir benützten ferner das Natriumhydroxyd „e Natrio“ von Merck und den chemisch reinen Methylalkohol, acetonfrei, von C. F. Kahlbaum. Zur Titration gelangte die entsprechend verdünnte Schwefelsäure von Kahlbaum pro analysi. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 40° durchgeführt.

Die genau abgemessenen Bestandteile der Reaktion wurden im vorgewärmten Zustande in einem Meßkolben zusammengebracht und

[1]) *Ber.* 38 (1905), 2551; vgl. auch F. Auerbach, *Ber.* 38 (1905), 2833.
[2]) *Z. anal. Ch.* 36 (1897), 19. [3]) M. Klar, l. c. 390.

auf das betreffende Volumen (100 cm³) mit Wasser aufgefüllt. Das abgeschlossene Reaktionsgefäß befand sich in einem Thermostaten nach OSTWALD. Zur Titration gelangten je 5 bzw. 10 cm³ Lösung, wobei die Alkalität mit Schwefelsäure und Phenolphtalein als Indicator bestimmt worden war.

Zur Kontrolle des tatsächlichen Reaktionsverlaufes wurde in einzelnen Fällen neben Titration des Alkaligehaltes auch der Formaldehydgehalt zur selben Zeit nach der Methode von ROMJIN bestimmt. Außerdem wurden zwei Kontrollbestimmungen der Ameisensäure zu t_∞ nach der Methode von LIEBEN durchgeführt.[1]) Bei sämtlichen Kontrollbestimmungen haben wir übereinstimmende Resultate erzielt.

Die kinetischen Versuchsergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 1.

HCOH (12,53 N) 20 cm³
NaOH (6,41 N) 20 cm³
CH_3OH 50 cm³.
$T = 40°$
$a = 13{,}20$ cm³ H_2SO_4 (0,481 N)
$x_{160,2}/a = 0{,}0591$

t min	x	$k \cdot 10^6$
20,0	0,12	14
33,2	0,23	16
53,1	0,34	15
74,3	0,41	13
100,2	0,52	13
128,0	0,64	12
160,2	0,78	12
		14

Tabelle 2a.

HCOH (12,53 N) 20 cm³
NaOH (6,30 N) 20 cm³
CH_3OH 40 cm³.
$T = 40°$
$a = 26{,}27$ cm³ H_2SO_4 (0,481 N)
$x_{170,8}/a = 0{,}0882$.

t min	x	$k \cdot 10^6$
70,1	1,02	18
113,0	1,68	19
170,8	2,32	18
		18

Tabelle 2b.

HCOH (12,53 N) 25 cm³
NaOH (6,30 N) 25 cm³
CH_3OH 40 cm³.
$T = 40°$
$a = 32{,}54$ cm³ H_2SO_4 (0,481 N)
$x_{180,8}/a = 0{,}1319$

t min	x	$k \cdot 10^6$
11,0	0,34	19
26,4	0,69	16
51,5	1,34	17
83,5	2,09	16
123,6	3,09	18
180,8	4,29	18
		17

Tabelle 2c.

HCOH (12,53 N) 30 cm³
NaOH (6,30 N) 30 cm³
CH_3OH 40 cm³.
$T = 40°$
$a = 19{,}63$ cm³ H_2SO_4 (0,481 N)
$x_{180,4}/a = 0{,}1788$.

t min	x	$k \cdot 10^6$
10,4	0,26	18
22,6	0,58	18
39,5	0,98	18
60,1	1,43	18
85,3	1,96	19
120,2	2,53	18
180,4	3,51	18
		18

[1]) *M.* **14** (1895), 746 u. **16**, 219.

Tabelle 3a.

HCOH (12,53 N) 20 cm³
NaOH (6,30 N) 20 cm³
CH_3OH 30 cm³.
$T = 40^0$
$a = 25{,}85$ cm³ H_2SO_4 (0,481 N)
$x_{142,4}/a = 0{,}1203$.

t min	x	$k \cdot 10^6$
10,3	0,27	32
40,0	1,06	34
65,1	1,57	32
95,1	2,19	32
142,4	3,11	31
		32

Tabelle 3b.

HCOH (12,53 N) 30 cm³
NaOH (6,30 N) 30 cm³
CH_3OH 30 cm³.
$T = 40^0$
$a = 19{,}32$ cm³ H_2SO_4 (0,481 N)
$x_{151,1}/a = 0{,}2376$.

t min	x	$k \cdot 10^6$
9,4	0,42	33
17,7	0,78	34
27,5	1,18	34
40,8	1,67	34
55,7	2,15	33
71,6	2,65	33
100,9	3,46	33
151,1	4,59	33
		33

Tabelle 3c.

HCOH (12,53 N) 35 cm³
NaOH (6,30 N) 35 cm³
CH_3OH 30 cm³.
$T = 40^0$
$a = 22{,}50$ cm³ H_2SO_4 (0,481 N)
$x_{191,0}/a = 0{,}3334$.

t min	x	$k \cdot 10^6$
11,5	0,79	33
22,0	1,50	35
36,4	2,30	34
53,2	3,10	33
72,8	3,94	33
100,0	4,96	33
132,0	6,01	34
191,0	7,50	34
		34

Tabelle 4a.

HCOH (12,53 N) 20 cm³
NaOH (6,30 N) 20 cm³
CH_3OH 20 cm³.
$T = 40^0$
$a = 25{,}91$ cm³ H_2SO_4 (0,481 N)
$x_{155,8}/a = 0{,}2185$.

t min	x	$k \cdot 10^6$
12,5	0,61	60
29,6	1,62	57
51,8	2,12	55
81,3	3,31	60
115,8	4,41	60
155,8	5,65	63
		59

Tabelle 4b.

HCOH (12,53 N) 30 cm³
NaOH (6,30 N) 30 cm³
CH_3OH 20 cm³.
$T = 40^0$
$a = 19{,}27$ cm³ H_2SO_4 (0,481 N)
$x_{150,2}/a = 0{,}3398$.

t min	x	$k \cdot 10^6$
9,5	0,82	67
20,7	1,51	60
34,4	2,35	60
54,2	3,37	61
79,6	4,50	62
110,8	5,61	63
150,2	6,55	60
		62

Tabelle 4c.

HCOH (12,53 N) 40 cm³
NaOH (6,30 N) 40 cm³
CH_3OH 20 cm³.
$T = 40^0$
$a = 25{,}32$ cm³ H_2SO_4 (0,481 N)
$x_{169,7}/a = 0{,}4630$.

t min	x	$k \cdot 10^6$
8,9	1,70	68
18,9	3,22	67
31,0	4,72	67
45,6	6,14	66
62,0	7,36	65
81,8	8,45	62
107,0	9,67	61
137,5	10,69	59
169,7	11,72	59
		64

Tabelle 5a.

HCOH (12,53 N) 20 cm³
NaOH (6,30 N) 20 cm³
CH_3OH 10 cm³.
$T = 40^0$
a = 12,90 cm³ H_2SO_4 (0,481 N)
$x_{180,0}/a = 0{,}3930$.

t min	x	$k \cdot 10^6$
8,5	0,48	145
18,7	0,93	135
31,5	1,58	148
46,8	2,07	140
62,6	2,65	145
82,9	3,23	147
107,9	3,77	144
138,2	4,36	145
180,0	5,07	149
		144

Tabelle 5b.

HCOH (12,53 N) 30 cm³
NaOH (6,30 N) 30 cm³
CH_3OH 10 cm³.
$T = 40^0$
a = 19,15 cm³ H_2SO_4 (0,481 N)
$x_{180,0}/a = 0{,}5170$.

t min	x	$k \cdot 10^6$
8,2	1,52	156
18,1	2,85	149
28,2	3,95	148
38,7	4,83	144
50,5	5,77	147
64,9	6,50	141
80,0	7,21	139
98,3	7,90	137
117,5	8,45	133
142,6	9,15	133
180,0	9,90	129
		141

Tabelle 5c.

HCOH (12,53 N) 40 cm³
NaOH (6,30 N) 40 cm³.
CH_3OH 10 cm³.
$T = 40^0$
a = 25,08 cm³ H_2SO_4 (0,481 N)
$x_{119,5}/a = 0{,}5266$.

t min	x	$k \cdot 10^6$
7,2	2,94	162
17,2	5,58	157
27,1	7,38	154
38,2	8,62	146
50,2	9,69	136
64,5	10,75	132
79,5	11,61	128
98,6	12,43	123
119,5	13,21	120
		140

Tabelle 6.

HCOH cm³	NaOH cm³	CH_3OH cm³	$k \cdot 10^6$	$k \cdot 10^6$ mittlere
20	20	50	14	14
20	20	40	18	
25	25	40	17	18
30	30	40	18	
20	20	30	32	
30	30	30	33	33
35	35	30	34	
20	20	20	59	
30	30	20	62	62
40	40	20	64	
20	20	10	144	
30	30	10	141	142
40	40	10	140	

In der letzten Reihe der oben angeführten Tabellen, welche nur einen Bruchteil unserer zahlreichen Messungen wiedergeben, sind unter $k \cdot 10^6$ die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten angeführt, welche nach der Gleichung:

$$k = \frac{1}{t} \frac{x(2a - x)}{2a^2(a - x)^2}$$

berechnet worden sind. In dieser Gleichung, welche die integrierte Form der Differentialgleichung für trimolekulare Reaktionen mit äquivalenten Verhältnissen $\frac{dx}{(a-x)^3} = k\,dt$ darstellt, bedeuten a die Anfangskonzentration und x die zur Zeit t umgesetzten g-Molekülmengen.

Tabelle 7.

HCOH (12,53 N) 40 cm³
NaOH (6,30 N) 40 cm³
CH_3OH 10 cm³.

CH_3OH %	x/a	$k \cdot 10^6$
—	0,1172	162
—	0,2225	157
—	0,2943	154
—	0,3437	146
13,0	0,3864	136
13,2	0,4288	132
13,5	0,4630	128
13,7	0,4956	123
14,0	0,5266	120

Tabelle 8a.

HCOH (12,46 N) 20 cm³
NaOH (6,29 N) 20 cm³
CH_3OH 20 cm³
HCOONa 20 g.
$T = 40°$
$a = 12{,}66$ cm³ H_2SO_4 (0,481 N)
$x_{165.2}/a = 0{,}3325$.

t min	x	$k \cdot 10^6$
8,9	0,44	131
20,7	0,85	115
39,2	1,55	121
55,7	2,10	125
76,1	2,52	117
100,4	3,06	117
127,4	3,58	118
165,2	4,21	120
		121

Tabelle 8b.

HCOH (12,46 N) 30 cm³
NaOH (6,29 N) 30 cm³
CH_3OH 20 cm³
HCOONa 20 g.
$T = 40°$
$a = 18{,}10$ cm³ H_2SO_4 (0,490 N)
$x_{140.0}/a = 0{,}4309$.

t min	x	$k \cdot 10^6$
9,2	1,20	125
21,7	2,60	131
35,9	3,60	121
54,2	4,80	122
74,9	5,78	121
106,4	6,90	120
140,0	7,80	116
		122

Tabelle 9a.

HCOH (12,46 N) 20 cm³
NaOH (6,29 N) 20 cm³
CH_3OH 20 cm³
HCOONa 10 g.
$T = 40°$
$a = 25{,}48$ cm³ H_2SO_4 (0,490 N)
$x_{151.3}/a = 0{,}2637$.

t min	x	$k \cdot 10^6$
10,1	0,73	93
22,1	1,39	85
37,5	2,23	84
57,4	3,33	89
82,5	4,38	87
110,7	5,38	86
151,3	6,72	88
		87

Tabelle 9b.

HCOH (12,46 N) 30 cm³
NaOH (6,29 N) 30 cm³
CH_3OH 20 cm³
HCOONa 10 g.
$T = 40°$
$a = 19{,}00$ cm³ H_2SO_4 (0,490 N)
$x_{174.9}/a = 0{,}4373$.

t min	x	$k \cdot 10^6$
8,5	0,99	94
18,8	1,94	90
32,7	2,98	88
50,8	4,18	90
71,8	5,11	86
99,4	6,23	86
129,8	7,10	84
174,9	8,31	87
		88

Tabelle 10a.

HCOH (12,46 N) 20 cm³
NaOH (6,29 N) 20 cm³
CH_3OH 20 cm³
HCOONa 5 g.
$T = 40°$
$a = 25{,}65$ cm³ H_2SO_4 (0,490 N)
$x_{152.7}/a = 0{,}2382$.

t min	x	$k \cdot 10^6$
10,1	0,60	74
22,7	1,28	74
37,9	2,09	76
58,0	3,00	76
83,7	3,99	75
114,9	5,07	75
152,7	6,11	74
		75

Tabelle 10b.

HCOH (12,46 N) 30 cm³
NaOH (6,29 N) 30 cm³
CH_3OH 20 cm³
HCOONa 5 g.
$T = 40°$
a = 19,03 cm³ H_2SO_4 (0,490 N)
$x_{163\,5}/a = 0{,}3934$.

t min	x	$k \cdot 10^6$
9,0	0,89	79
19,2	1,73	77
32,0	2,65	77
48,2	3,54	74
68,1	4,51	74
93,3	5,49	74
123,0	6,45	74
163,5	7,49	74
		75

Tabelle 11.

HCOH cm³	NaOH cm³	CH_3OH cm³	HCOONa g	$k \cdot 10^6$	$k \cdot 10^6$ mittlere
20	20	20	20	121	122
30	30	20	20	122	
20	20	20	10	87	88
30	30	20	10	88	
20	20	20	5	75	75
30	30	20	5	75	
20	20	20	0	59	
30	30	20	0	62	62
40	40	20	0	64	

Die Tabellen 1—7 entstammen Versuchsreihen, welche unmittelbar zur Feststellung der Reaktionsordnung ausgeführt worden sind. Die Tabellenbezeichnungen a, b und c in jeder Nummerreihe beziehen sich auf Messungen, welche bei gleichbleibender Konzentration des hinzugefügten Methylalkohols und variierender Konzentration der Reaktionsbestandteile aufgenommen worden sind.

Ein Blick auf die Tabellen zeigt, daß die nach der trimolekularen Reaktionsgleichung berechneten Werte eine genügende Konstanz aufweisen. Die einzeln vorkommenden Schwankungen sind wir geneigt, den unvermeidlichen Versuchsfehlern zuzuschreiben. Ein deutlicher Gang dieser Konstanten, und zwar eine Abnahme mit steigendem t, läßt sich bei den Versuchsreihen IV und V wahrnehmen. Es handelt sich um Fälle, bei denen nur 20 und 10 Volumprozente Methylalkohol benutzt worden sind, und es ist naheliegend, die Abnahme der Konstanten auf die Wirkung des während der Reaktion sich bildenden Methylalkohols zurückzuführen, welche desto merkbarer sein wird, je geringer die Anfangskonzentration des Methylalkohols gewählt wurde (vgl. Tabelle 7).

Die Tabelle 6 enthält die k-Werte in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration des Methylalkohols und zeigt deutlich die bedeutende Abnahme, welche die k-Werte mit steigender Alkoholkonzentration erfahren. Diese Abnahmen sinken (vgl. Fig. 1) mit zunehmender Konzentration des Methylalkohols und sind in erster Linie in der Funktion begründet, welche die Änderung des Dissoziationsgrades des Natriumhydroxyds durch Methylalkohol beherrscht.

Von der Aufstellung eines quantitativen Zusammenhanges sehen wir vorläufig ab.

Um die kinetische Rolle des zweiten Reaktionsproduktes — des Natriumformiats — aufzuklären, haben wir eine Reihe von Messungen in Gegenwart desselben vorgenommen. Die Mengen des hinzugefügten Natriumformiats variierten zwischen 5 und 20 g pro 100 cm^3 Lösung, während die unmittelbaren Bestandteile der Reaktion in gleichbleibenden Verhältnismengen benutzt worden sind. Die Versuchsergebnisse findet man in den Tabellen 8—11 zusammengestellt.

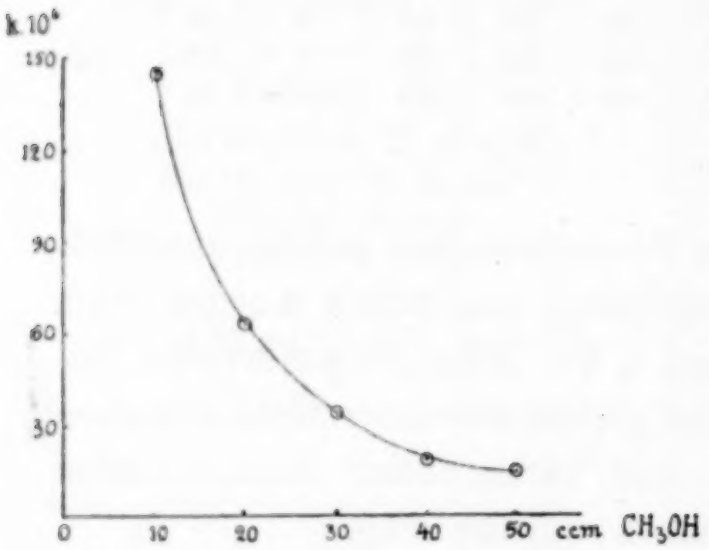


Fig. 1.

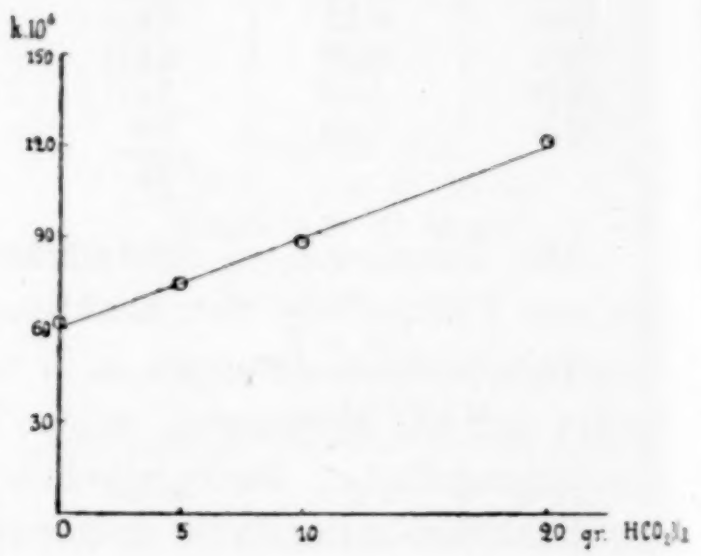


Fig. 2.

Wir konnten bei diesen Versuchen eine ausgesprochen beschleunigende Wirkung des Natriumformiats feststellen, die sich proportional der Konzentration des Natriumformiats gestaltet (vgl. Fig. 2). Sie läßt sich durch folgende Gleichung zum Ausdruck bringen

$$k_c = k_0 + 2{,}6 \cdot 10^{-6} \cdot c .$$

Hier bedeuten k_0 die $R-g$-Konstante in Abwesenheit von Natriumformiat, k_c dieselbe bei der Formiatkonzentration c in g pro 100 cm^3. Diese Beziehung ist für die Temperatur 40° gültig.

Der Umfang unserer Untersuchung ist nicht ausreichend, um eine bindende Erklärung für die merkwürdige Wirkung des Natriumformiats angeben zu können. Es ist allerdings nicht ausgeschlossen, daß diese Beschleunigung auf indirektem Wege zustande kommt, indem das Natriumformiat einen Teil des Methylalkohols bindet und dadurch seine verzögernde Wirkung herabsetzt.

Schlußbetrachtung.

Auf Grund obiger Versuche ergibt sich folgendes kinetisches Bild für die Reaktion der Formiatbildung. Dieselbe hat einen Bruttoverlauf nach der Gleichung:

$$2\,HCOH + NaOH \longrightarrow HCO_2Na + CH_3OH.$$

Die beiden Reaktionsprodukte zeigen einen weitgehenden Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit, und zwar behaupten sie sich in entgegengesetzter Richtung: Methylalkohol — verzögernd, Natriumformiat — beschleunigend. Die Wirkungsursache des Methylalkohols ist ziemlich klar, diejenige des Formiats kann als sekundäre Wirkung gedeutet werden, darin bestehend, daß derselbe einen Teil des Methylalkohols für seine verzögernde Wirkung inaktiv macht. Bei diesem Sachverhalt ist zu erwarten, daß kinetische Messungen in Abwesenheit von hinzugefügtem Methylalkohol zu Ergebnissen führen werden, aus denen für die einzelnen Versuchsreihen relativ gute Konstanten sich berechnen lassen. Dieselben werden aber bei veränderlichen Anfangskonzentrationen der beiden Reaktionsbestandteile variieren. In der Tat konnten wir bei einer umfangreichen Reihe von in dieser Weise ausgeführten Versuchen, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, diesen Sachverhalt feststellen.

Erst in Gegenwart von genügenden Mengen Methylalkohol ergeben sich aus den kinetischen Messungen die eigentlichen R-G-Konstanten mit ihrer Haupteigenschaft, welche darin besteht, daß sie von der Konzentration der Bestandteile unabhängig sind.

Die Feststellung des trimolekularen Reaktionsverlaufes ist nicht ausreichend, um Näheres über den eigentlichen Reaktionsmechanismus mit Sicherheit behaupten zu dürfen. Sie schließt nicht die Möglichkeit aus, daß die Reaktion sich in zwei aufeinanderfolgenden Vorgängen abspielt. Als solche kommen die zwei folgenden Reaktionen in Betracht:

$$HCOH + NaOH \longrightarrow HCO_2Na + H_2 \ldots \quad (1)$$

$$HCOH + H_2 \longrightarrow CH_3OH \ldots \quad (2)$$

In der Voraussetzung, daß der zweite Vorgang rascher als der erste verläuft, läßt sich ein trimolekularer Bruttoverlauf voraussehen.

Der Reaktionsverlauf nach (1) würde ein Analogon zu der bereits im Jahre 1855 von BERTHELOT[1]) aufgefundenen Reaktion

[1]) *Ann. Ch.* 3 (1855), 61, 463.

bilden, wonach Kohlenoxyd mit Ätzalkalien unter Bildung von ameisensauren Salzen nach der Gleichung:

$$CO + KOH \longrightarrow HCO_2K$$

in Reaktion tritt. Diese Reaktion verläuft bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich langsam und benötigt selbst bei 100° mehrtägiges Erhitzen. Deshalb wird in einem praktisch anwendbaren Verfahren von KOEPP[1]), welches auf die erwähnte Beobachtung von BERTHELOT zurückgreift, die Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Natronlauge von 20 Bé bei 150—170° durchgeführt.

Im Falle des Formaldehyds kann die durch besondere Aktivität gekennzeichnete Carbonylgruppe die reaktionsbeschleunigende Rolle der erhöhten Temperatur, die im BERTHELOT'schen Falle notwendig ist, übernehmen.

Der zweite Teilvorgang — die Reduktion des Formaldehyds zu Methylalkohol — erscheint dann als eine leicht vor sich gehende Reduktion der Carbonylgruppe, die im vorliegenden Falle durch den naszierenden Wasserstoff des ersten Teilvorganges in hohem Maße begünstigt wird.

Im Lichte dieser Betrachtungen läßt sich voraussehen, daß solche Mittel, welche imstande sind, die zweite Reaktion zu verhindern, zu einem bimolekularen Reaktionsverlauf führen werden.

In der Tat liegen Beobachtungen vor[2]), nach denen in Anwesenheit von Cu_2O oder Ag_2O die Reaktion glatt nach der Gleichung

$$HCOH + NaOH \longrightarrow HCO_2Na + H_2$$

vor sich geht und von einer Wasserstoffentwicklung begleitet wird.

Wir sind zurzeit mit den betreffenden kinetischen Messungen in Gegenwart von Cu_2O beschäftigt und hoffen, bald auf diese Frage zurückzukommen.

---

[1]) D.R.P. 209417.

[2]) O. LOEW, *Ber.* **20** (1887), 144; vgl. auch VANINO, *Ber.* **36** (1903), 3304.

Warschau, *Laboratorium der Chemischen Werke Kiewski Scholtze A.-G., 22. Dezember 1926.*

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Januar 1927.

Die Katalyse des Hydroxylamins. IV.[1]

Der Zerfall des Hydroxylamins in alkalischer Lösung.

Von A. Kurtenacker und Felicitas Werner.

Das Hydroxylamin ist in alkalischer Lösung unbeständig und zerfällt je nach den Umständen mehr oder weniger rasch in Ammoniak und in ein Gemenge von Stickstoff und Stickoxydul. Der Zersetzungsvorgang läßt sich durch die folgenden zwei Bruttogleichungen darstellen:

$$3NH_2OH = NH_3 + N_2 + 3H_2O \qquad (I)$$
$$4NH_2OH = 2NH_3 + N_2O + 3H_2O \qquad (II$$

Die beiden Reaktionen können in verschiedenem Betrage an dem Gesamtvorgang beteiligt sein und zwar soll nach Berthelot[2]) die Geschwindigkeit des Zerfalles für die Art der Reaktionsprodukte maßgebend sein, derart, daß der kleineren Reaktionsgeschwindigkeit eine höhere Ausbeute an Stickoxydul entspricht. Berthelot erhielt nämlich bei der raschen Zersetzung einer alkalischen Hydroxylaminlösung ein Gas mit nur wenigen Prozenten Stickoxydul, während freies, nicht mit Lauge versetztes Hydroxylamin innerhalb 24 Stunden derart zerfiel, daß ungefähr $^2/_3$ der angewandten Menge nach II in Stickoxydul und $^1/_7$ nach I in Stickstoff übergingen.

Mit der Berthelot'schen Auffassung lassen sich Beobachtungen von S. Tanatar[3]) und S. Kolotow[4]) in Einklang bringen. Der erstere gewann beim Kochen einer alkalischen Hydroxylaminlösung in rasch verlaufender Reaktion ein Gas mit nur etwa 5 Volumprozenten Stickoxydul; Kolotow fand anderseits bei dem mehrere Tage erfordernden Zerfall einer mit Ätznatron versetzten Hydroxylaminlösung Stickoxydul und Stickstoff im Verhältnis 1 : 3.

---

[1]) Vorhergehende Mitteilungen: *Z. anorg. u. allg. Chem.* **131** (1923), 310; **140** (1924), 301; **160** (1927), 333.

[2]) *Compt. rend.* **83** (1876), 473; *Ann. chim. phys.* [5] **10** (1877), 433; *Chem. Zentralbl.* **1876**, 620.

[3]) *Z. phys. Chem.* **40** (1902), 475.

[4]) *Ber.* **26** (1893), 761 Ref.

Einige Versuche, die der eine von uns mit F. WENGEFELD[1]) ausführte, deuteten jedoch darauf hin, daß nicht so sehr die Geschwindigkeit als die Alkalität der maßgebende Faktor sei, von welchem der Anteil der Reaktionen I und II an der Zersetzung des Hydroxylamins abhängt. Eine Hydroxylaminlösung wurde einmal mit 10, das andere Mal mit 20 g Ätznatron gekocht. Im ersten Fall enthielt das entwickelte Gas 26% Stickoxydul, im zweiten nur 9%. Bei Bewertung dieser Ergebnisse ist allerdings zu berücksichtigen, daß die Zersetzung des Hydroxylamins mit sinkender Alkalität langsamer verläuft, so daß man auch hier an eine regulierende Wirkung der Reaktionsgeschwindigkeit denken könnte.

Die Entscheidung zugunsten der Wirkung der Alkalität brachten die unten beschriebenen Versuche, welche ergaben, daß man die Zersetzungsgeschwindigkeit des Hydroxylamins durch Zusatz von Stoffen mit großer Oberflächenentwicklung, z. B. durch Bimssteinstückchen, auf ein Vielfaches steigern kann, ohne daß damit — bei gleicher Alkalität — eine wesentliche Änderung in der Gaszusammensetzung verbunden wäre. Ändert man aber die Laugekonzentration, so ändert sich in der katalysierten, wie in der nicht katalysierten Reaktion die Gaszusammensetzung und zwar derart, daß der kleineren Laugenmenge die größere Stickoxydulausbeute entspricht. Im Höchstfalle erhielten wir ein Gas mit etwa 50% Stickoxydul. Die noch weitergehende Verschiebung des Hydroxylaminzerfalles nach der Stickoxydulseite, die BERTHELOT bei dem oben erwähnten Versuche beobachtete, ist nach den neuen Feststellungen zweifellos darauf zurückzuführen, daß in diesem Falle freies Hydroxylamin ohne Alkalizusatz untersucht wurde.

Im Zusammenhang mit der hier festgestellten Wirkung des Alkalis sei darauf verwiesen, daß K. A. HOFMANN und F. KROLL[2]) beim Zerfall des Hydroxylamins bei höherer Temperatur (150—200°) eine ganz ähnliche Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Reaktion des Mediums festgestellt haben. Wird das Hydroxylamin nämlich mit sauren Zusätzen erhitzt, so bildet sich hauptsächlich Stickoxydul, mit alkalischen Zusätzen dagegen Stickstoff.

O. LOEW[3]) fand, daß die Zersetzung einer alkalischen Hydroxylaminlösung durch Zusatz von etwas Platinschwarz sehr beschleunigt wird. Besonders interessant ist der Befund von S. TANATAR (l. c.),

---

[1]) A. KURTENACKER u. F. WENGEFELD, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **140** (1924), 317.
[2]) *Ber.* **57** (1924), 937.
[3]) *Ber.* **20** (1887), 145.

daß das unter Zusatz von Platinschwarz entwickelte Gas fast ausschließlich — zu 85—88 % — aus Stickoxydul besteht. Die beschleunigende Wirkung des Platins soll sich demnach hauptsächlich auf die Reaktion II beziehen.[1]) Wie oben angegeben, erhält man aber auch ohne Platin hohe Stickoxydulausbeuten, wenn man nur für eine kleine Laugekonzentration sorgt. Da TANATAR über die Alkalität seiner Lösungen keine näheren Angaben macht, schien es nicht ausgeschlossen, daß wenigstens ein Teil der Stickoxydulentwicklung auf Rechnung der etwa verwendeten kleinen Alkalikonzentration zu setzen sei. Einige Versuche, die wir mit Platinschwarz ausführten, zeigten aber, daß die Beobachtung von TANATAR über die reaktionsablenkende Wirkung des Platinschwarz vollständig richtig ist. Auch in stark alkalischen Flüssigkeiten, wo sonst fast nur Stickstoff entsteht, wurde mit Platinschwarz hochprozentiges Stickoxydul erhalten. Die Zusammensetzung des bei der Platinkatalyse entstehenden Gases scheint von der Alkalikonzentration unabhängig zu sein. Es sei noch bemerkt, daß Platinschwamm, Platinbimsstein oder Platinnetz keine dem Platinschwarz ähnliche Wirkung haben. Sie verursachen keine oder doch nur eine unwesentliche Änderung in der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte.

Was den Mechanismus der hier untersuchten Reaktionen betrifft, so läßt sich darüber folgendes sagen: Es ist sicher, daß die Gleichungen I und II Bruttovorgänge darstellen, die sich in Wirklichkeit aus einer Reihe von Teilreaktionen zusammensetzen. Welcher Art diese sind und besonders, in welcher Weise das Alkali in die Teilreaktionen eingreift, um sie einmal in der Richtung zur Stickoxydul-, das andere Mal in der Richtung zur Stickstoffbildung zu lenken, kann gegenwärtig nur vermutet werden. C. A. LOBRY DE BRUYN[2]) faßt den Zersetzungsvorgang des Hydroxylamins als Selbstoxydation und -Reduktion auf, derart, daß ein Teil des Hydroxylamins unter Bildung von Ammoniak Sauerstoff abgibt, durch welchen ein anderer Teil zu untersalpetriger und salpetriger Säure oxydiert wird. Die letzteren können dann durch Selbst-

---

[1]) Die Angabe TANATAR's wurde bisher nicht überprüft. E. OLIVIERI-MANDALÀ [*Gazz. chim. ital.* **50** (1920), II 81], sowie A. FINDLAY u. W. THOMAS [*Journ. Chem. Soc. London* **119** (1921), 170] führten wohl auch Versuche über die Platinkatalyse des Hydroxylamins aus, doch ermittelten sie die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte nicht.

[2]) *Ber.* **27** (1894), 967.

zersetzung oder Umsetzung mit Ammoniak bzw. mit weiterem Hydroxylamin Stickoxydul und Stickstoff liefern. Der Nachweis von Nitrit als Zwischenprodukt der Zersetzung des Hydroxylamins ist, wie KOLOTOW (l. c.) und besonders HOFMANN und KROLL (l. c.) zeigten, leicht zu führen. Die untersalpetrige Säure dürfte sich wegen ihrer Unbeständigkeit in Gegenwart von überschüssigem Hydroxylamin kaum fassen lassen.

Wahrscheinlicher als die heute wohl nicht mehr haltbare Sauerstoffabspaltungstheorie von LOBRY DE BRUYN ist eine von HOFMANN und KROLL gemachte Annahme, die im Wesentlichen darauf hinausläuft, daß durch Zusammentritt von 2—3 Molekülen Hydroxylamin zunächst verschiedene Kondensationsprodukte entstehen, die durch Selbstzersetzung oder Wechselwirkung mit Hydroxylamin die beständigen Endprodukte geben. Das einfachste Kondensationsprodukt dieser Art ist das Oxy-hydrazin $H_2N \cdot NHOH$, das aus zwei Molekülen Hydroxylamin unter Austritt eines Moleküls Wasser entstehen kann. Es ist denkbar, daß diese sicher sehr labile Verbindung glatt in Ammoniak, NH_3, und in Nitroxyl, NOH, zu zerfallen vermag, welch letzteres auf dem Umwege über untersalpetrige Säure in Stickoxydul übergehen, oder durch Umsetzung mit Hydroxylamin Stickstoff geben kann.[1]) Der Einfluß des Alkalis, der sich in der Bevorzugung der zu Stickstoff führenden Reaktion äußert, ist vielleicht dadurch zu erklären, daß die untersalpetrige Säure in stärker alkalischer Lösung beständiger wird und die Selbstzersetzung dieser Säure demnach gegenüber ihrer Umsetzung mit Hydroxylamin zurücktritt. Da die untersalpetrige Säure bei ihrem Zerfall außer Stickoxydul auch salpetrige Säure bildet, ist das Auftreten der letzteren bei der Zersetzung des Hydroxylamins verständlich.

Die beobachtete beschleunigende Wirkung vom Bimsstein usw. ist wohl als Oberflächenwirkung zu deuten. In dieser Beziehung sei auf den ganz ähnlichen katalytischen Einfluß von gestoßenem Glas, sowie von pulverisierten Körpern verschiedenster Art auf die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes und vieler anderer Reaktionen hingewiesen.[2])

Anders muß offenbar die Katalyse des Platinschwarz gedeutet werden, denn dieses beschleunigt nicht nur, sondern lenkt auch die

---

[1]) Vgl. hierzu A. KURTENACKER u. R. NEUSSER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **131** (1923), 43.

[2]) Vgl. u. a. GMELIN-FRIEDHEIM, Handbuch d. anorg. Chemie, Bd. I/1, S. 136; G. WOKER, Die Katalyse, I. Teil, S. 380 (in MARGOSCHES, Die chemische Analyse XI./XII. Bd., Stuttgart 1910).

Reaktionsbahn im Sinne einer vermehrten Stickoxydulbildung ab. Wie bereits bei anderer Gelegenheit angegeben wurde[1]), wird man zur Erklärung dieses Einflusses mit Vorteil die bekannte Oxydations-Reduktionshypothese heranziehen, die im wesentlichen darauf hinausläuft, daß das Platin an dem Zersetzungsvorgang als Sauerstoffüberträger teilnimmt.[2]) Man könnte annehmen, daß das Hydroxylamin seinen Sauerstoff an das Platinschwarz abgibt, es oberflächlich in eine peroxydartige Verbindung überführt und dabei selbst in Ammoniak übergeht. Das Platinperoxyd würde dann weiteres Hydroxylamin zu Stickoxydul oxydieren. Gegen dieses einfache Schema besteht aber ein Bedenken, auf das schon TANATAR hinwies und das E. OLIVIERI-MANDALÀ[3]) zur Aufstellung einer Hilfshypothese veranlaßte. Das Platinschwarz katalysiert, nämlich auch die Zersetzung von Hydrazin und von Stickstoffwasserstoffsäure, also von Verbindungen, die keinen Sauerstoff enthalten und daher nicht befähigt scheinen, das Platin in ein Peroxyd überzuführen. In diesem Zusammenhange sei bemerkt, daß A. MICHAEL[4]), sowie K. A. HOFMANN[5]) auch das Hydroxylamin nicht als Oxydationsmittel in dem Sinne auffassen, daß es imstande wäre, wirksamen Sauerstoff abzugeben. MANDALÀ nimmt an, daß zunächst zwischen dem Platin und Wasser eine Wechselwirkung eintritt im Sinne der Gleichung:

$$n\,Pt + m\,H_2O = Pt_nO_m + m\,H_2\,.$$

Das entstandene Platinoxyd soll dann die Oxydation und der Wasserstoff die Reduktion des Hydroxylamins bewirken. In dieser Form dürfte die Hypothese den beobachteten Erscheinungen gerecht werden.

Daß das Platinschwarz eine andersartige Wirkung ausübt als die übrigen in Betracht gezogenen Formen des Platins, ist nicht verwunderlich. Es entspricht dies der auch sonst, z. B. bei der Knallgasreaktion oder der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd beobachteten Tatsache, daß das Platinschwarz vermöge seiner sehr feinen Verteilung besonders kräftige Wirkungen auszuüben vermag.[6])

---

[1]) A. KURTENACKER u. F. WENGEFELD, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **140** (1924), 305.

[2]) Eine ausführliche Besprechung dieser Theorie und genaue Literaturangaben findet man bei G. WOKER, Die Katalyse, I. Teil, S. 119—132 (in MARGOSCHES, Die chem. Analyse XI./XII. Bd., Stuttgart 1910).

[3]) *Gazz. chim. ital.* **50** (1920), II, 81.

[4]) *Journ. Amer. Chem. Soc.* **43** (1921), 315; *Chem. Zentralbl.* **1921**, I 979.

[5]) *Ber.* **57** (1924), 937 und 945.

[6]) Der sehr große Unterschied zwischen der Wirksamkeit von Platinschwarz und Platinschwamm geht u. a. auch sehr deutlich aus den Untersuchungen von A. GUTBIER und O. MAISCH [*Ber.* **52** (1919), 1368] über das Verhalten von Wasserstoff gegen Platin hervor.

Dem Platinschwarz ist in Bezug auf Wirksamkeit vielleicht nur die BREDIG'sche kolloide Platinlösung an die Seite zu stellen, die z. B. Wasserstoffsuperoxyd heftig katalysiert.[1]) A. FINDLAY und W. THOMAS[2]) zeigten, daß das Platinsol auch die alkalische Zersetzung des Hydroxylamins sehr beschleunigt. Da die Forscher aber keine Gasanalysen ausführten, kann aus ihren Versuchen kein Schluß auf die Größe der Reaktionsablenkung gezogen werden.

Versuche.

Die Versuche wurden in der gleichen Art, wie früher beschrieben ausgeführt. Die etwa 0,1-molare Lösung von Hydroxylaminsulfat enthielt in den jeweils verwendeten 40 cm³ 0,007776 Mole NH_2OH. Das Reaktionsvolumen betrug wie früher 135 cm³.

Angewendet: 40 cm³ 0,0972 mol.-$(NH_2OH)_2H_2SO_4$.

Versuch Nr.	Reaktionsdauer in Min.	g NaOH	Zusatz	Gasvol. reduziert cm³	Gaszusammensetzung		Reaktionsprod. in % des angewandt. NH_2OH		
					% N_2O	% N_2	N_2O	N_2	NH_3
1	30	5	—	3,1	nicht analysiert				
2	10	10	—	8,2	15	85	1	8	
3	10	20	—	20,5	8	92	2	22	
4	20	25	—	30,7	3	97	1	34	
5	20	2	Bimsstein	4,1	nicht analysiert				
6	20	5	„	22,8	36	64	9	17	
7	20	10	„	51,2	19	81	12	47	36
8	20	10	„	54,3	15	85	9	53	36
9	20	15	„	56,0	5	95	3	61	34
10	10	20	„	56,3	2	98	1	63	34
11	5	20	Pt-Bimsstein	55,6	2	98	1	63	
12	5	20	Pt-Schwamm	21,0	6	94	2	22	
13	5	20	Pt-Netz	21,9	5	95	1	24	
14	5	10	Pt-Schwarz	47,0	57	43	31	24	
15	10	10	„	45,9	66	34	35	18	
16	5	20	„	45,9	67	33	36	18	

Die Versuche 1—3 sind Wiederholungen der seinerzeit mit F. WENGEFELD[3]) ausgeführten Versuche. Die zahlenmäßigen Ergebnisse stimmen mit jenen nicht ganz überein. Insbesondere ist der Zersetzungsgrad des Hydroxylamins bedeutend kleiner als seinerzeit beobachtet wurde. Früher hatten sich z. B. bei Anwendung

[1]) Vgl. u. a. G. BREDIG und R. MÜLLER VON BERNECK, *Z. phys. Chem.* **31** (1899), 258; G. BREDIG und K. IKEDA, *Z. phys. Chem.* **37** (1901), 1.

[2]) *Journ. Chem. Soc. London* **119** (1921), 170.

[3]) l. c.

von 20 g Lauge in 10 Minuten etwa 42 cm^3 Gas entwickelt, während hier unter den gleichen Bedingungen nur 20,5 cm^3 entstanden. Die Ursache der Differenzen ist nicht sicher festzustellen. Es ist möglich, daß seinerzeit Siedecapillaren zur Vermeidung des Stoßens der Flüssigkeit angewendet wurden, ohne daß man dies, da es als unwesentlich betrachtet wurde, eigens vermerkt hätte. Es können aber auch Einflüsse von seiten der Gefäßwand (kleine Risse, Rauhheiten usw.) in Betracht kommen. Solche Einflüsse werden vielfach bei Reaktionen beobachtet, die mit Gasentwicklung verbunden sind. So fand G. TAMMANN[1]) außerordentlich große Unterschiede in der Zersetzungsgeschwindigkeit einer alkalischen Wasserstoffsuperoxydlösung, wenn er sie nur in verschiedenen Glasflaschen, die sich äußerlich gar nicht zu unterscheiden brauchten, aufbewahrte. W. SPRING[2]) zeigte, daß ein feiner Ritz in einer blanken Platinschale genügt, um eine kräftige Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds hervorzurufen. Daß die Gefäßwand auch auf die Beständigkeit des Hydroxylamins einen großen Einfluß ausübt, hat schon C. A. LOBRY DE BRUYN[3]) festgestellt.

Der Einfluß der Alkalikonzentration ist aus den Versuchen 2—4 deutlich ersichtlich. Mit sinkender Alkalität nimmt die Stickoxydulausbeute beträchtlich zu. Die gleiche Gesetzmäßigkeit ergibt sich auch aus den Versuchen 5—10, die unter Zusatz einiger Bimssteinstückchen ausgeführt wurden. Von 10 g NaOH aufwärts ist die Zersetzung des Hydroxylamins unter diesen Bedingungen praktisch quantitativ, denn die analytisch bestimmen Zersetzungsprodukte entsprechen 95—99 % des angewandten Hydroxylamins.

Bei dem mit 5 g NaOH ausgeführten Versuch wurde, wie ersichtlich, ein Gas mit 36 % N_2O erhalten; ein Parallelversuch, bei welchem 1 Stunde lang gekocht wurde, ergab 40 % N_2O. Setzt man die Laugenkonzentration weiter herab, so verläuft die Zersetzung des Hydroxylamins schon so langsam, daß das erhaltene Gas zur Durchführung einer Analyse mit der verwendeten Apparatur nicht mehr hinreichte. Durch Erhöhung der Hydroxylaminkonzentration läßt sich die Zersetzungsgeschwindigkeit steigern. Wurde 1 g Hydroxylaminchlorid mit 1 g Ätznatron zu einem Gesamtvolumen

---

[1]) *Z. phys. Chem.* **4** (1889), 441.

[2]) *Z. anorg. Chem.* **10** (1895), 166; weitere diesbezügliche Angaben vgl. bei G. WOKER, Die Katalyse, I. Teil, S. 380.

[3]) *Ber.* **27** (1894), 968.

von 20 cm^3 Flüssigkeit gelöst, so erhielt man bei kurzem Kochen ein Gas mit 50% N_2O.

Die Versuche 11—13 sind unter Zusatz von Platin-Bimsstein, Platinnetz oder Platinschwamm ausgeführt. Eine Ablenkung der Reaktion im Sinne einer Steigerung der Stickoxydulausbeute ist gegenüber den mit der gleichen Alkalimenge ausgeführten Versuchen 3 und 10 nicht festzustellen. Es fällt aber auf, daß bei den rasch und vollständig verlaufenen Zersetzungen (Versuche 10 u. 11) Gase mit beträchtlich kleinerem Stickoxydulgehalt gewonnen wurden, als in den Versuchen 3, 12 u. 13, wo die Zersetzung sehr unvollständig war. Ob dies dahin zu deuten ist, daß außer der Alkalikonzentration auch die Geschwindigkeit der Zersetzung einen Einfluß auf den Reaktionsverlauf hat, muß dahingestellt bleiben, um so mehr als bei den anderen Versuchen ähnliche Beobachtungen nicht gemacht wurden.

Das zu den Versuchen 14—16 verwendete Platinschwarz wurde nach A. Gutbier und O. Maisch[1]) durch Reduktion einer Platinchloridlösung mit Natriumformiat hergestellt. Die Stickoxydulausbeute ist, wie ersichtlich, bedeutend höher als bei den anderen mit der gleichen Alkalikonzentration durchgeführten Versuchen, doch ist sie kleiner als in den von Tanatar (l. c.) mitgeteilten Versuchen. Die Differenzen gegenüber Tanatar sind vielleicht zum Teil auf Unterschiede in der Versuchsausführung zurückzuführen, hauptsächlich dürfte aber die Qualität des Platinschwarz eine Rolle spielen. Es ist bekannt, daß Platinschwarzpräparate verschiedener Herkunft große Unterschiede in der Wirksamkeit aufweisen, aber auch gleich hergestellte Präparate können sich, wie u. a. Gutbier und Maisch feststellten, als sehr verschieden reaktionsfähig erweisen. Daß die Vorbehandlung einen großen Einfluß auf die Wirksamkeit hat, zeigt auch der Versuch 14, bei welchem ein schon einmal benutztes, durch Waschen wieder gereinigtes Präparat zur Verwendung kam. Der Stickoxydulgehalt des Gases ist in diesem Falle beträchtlich niedriger als in den beiden anderen Versuchen, die mit frischen Präparaten angestellt wurden.

[1]) *Ber.* **52** (1919), 1370.

***Brünn**, Deutsche Technische Hochschule, Laboratorium für anorganische, physikalische und analytische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Januar 1927.

Zur Diskussion der Konstitution der Borverbindungen.

Von J. A. Christiansen.

Ganz neulich hat A. Stock[1]) als ein Resultat der von ihm und seinen Mitarbeitern ausgeführten, wichtigen Untersuchungen über die Borhydride und verwandte Verbindungen die Annahme ausgesprochen, daß dem Element Bor die Wertigkeiten[2]) 3 und 4 zuzuschreiben seien. Trotz der großen Bedeutung, die man einer Aussage des Entdeckers und Erforschers dieser Verbindungen beilegen muß, scheint doch die rein theoretische Frage berechtigt, ob man nicht die gefundenen Verbindungen vermittels der nach der Abegg'schen Regel wahrscheinlicheren Wertigkeiten 5 und 3 ebensogut beschreiben kann.[3])

Zwar reicht diese Annahme allein offenbar nicht zu, um typische, nicht aufgefundene Verbindungen wie BH_5 und dergleichen auszuschließen. Es ist aber eine wohlbekannte Tatsache, daß die Atome C und N beide die maximale Koordinationszahl 4 besitzen, d. h. die erwähnten Atome können sich nur mit höchstens vier anderen Atomen in nichtionogener Bindung verbinden. Dasselbe scheint, wie neuere Untersuchungen[4]) gezeigt haben, auch von Be und B zu gelten, und wir dürfen daher mit N. V. Sidgwick[5]) annehmen, daß den vier erwähnten Atomen, insbesondere dem Boratom die maximale Koordinationszahl 4 zuzuschreiben sei.

Mit Hilfe von diesen z w e i, durch zahlreiche Analogien gestützten Annahmen sieht man sofort, daß weder eine Verbindung wie BH_5 als Gas, wegen Überschreitung der Koordinationszahl, noch BH_4, wegen der Unterschreitung der Wertigkeit, existenzfähig wird.

---

[1]) *Ber.* **59** (1926), 2226.

[2]) Wir werden in dieser Notiz bei „Wertigkeit" immer homopolare Wertigkeit (englisch: co-valency) verstehen.

[3]) Vgl. die Bemerkungen von R. C. Ray, *Journ. chem. Soc.* **121** (1922), 1088.

[4]) P. H. Hermans, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **142** (1925), 83; J. Böeseken u. J. A. Mijs, *Rec.* **44** (1925), 758.

[5]) *Transactions of the Faraday Soc.* **19** (1923), 469.

Dagegen wäre auch nach unserer Auffassung die Existenz einer Verbindung, wie die von WAHL vorgeschlagene $[BH_4]H$ möglich.[1]) Der Formel gemäß müßte sie aber eine starke Säure sein, die nur als Kristall mit Ionengitter und also mit einem sehr kleinen Dampfdruck, oder gelöst und vollständig dissoziiert vorkommen könnte. Wenn man sich aber der ausgeprägten Tendenz der wasserstoffreichen Borverbindungen erinnert, mit Wasser Wasserstoff abzuspalten, so erscheint es nur natürlich, daß weder die Säure noch deren Salze gefunden wurden.

Als ein Argument für die Vierwertigkeit der zwei Boratome in B_2H_6 führt STOCK die große Ähnlichkeit in den physikalischen Eigenschaften von B_2H_6 und C_2H_6 an. Hierzu ist aber zu bemerken, daß auch C_2H_6 und C_2H_4 einander sehr ähnlich sind, und man kann also, ohne in Widerspruch mit der Erfahrung zu geraten, auch in B_2H_6 eine Doppelbindung annehmen, d. h. mit fünfwertigem Bor rechnen.

Die erwähnte Verbindung gibt mit $2NH_3$ eine nicht flüchtige, feste weiße Verbindung.[2]) Nach unseren zwei Annahmen gibt es zwei Möglichkeiten für deren Formulierung. Wir können das Ammoniakat entweder als ein Ammoniumsalz (1a) oder als zwei Molekeln einer polaren Verbindung (1b) auffassen.

$$[H_2\bar{B} = \bar{B}H_2]\,[\overset{+}{N}H_4]_2\,, \tag{1a}$$

$$[H_3\bar{B} - \overset{+}{N}H_3]. \tag{1b}$$

Nach den beiden Auffassungen sind die Boratome durch die Aufnahme und die Stickstoffatome durch die Abgabe je eines Elektrons alle vierwertig geworden.[3]) Die von solchen Verbindungen

---

[1]) *Z. anorg. u. allg. Chem.* **146** (1925), 230.

[2]) A. STOCK u. E. POHLAND, *Ber.* **59** (1926), 2210.

[3]) Wir haben hier die Regel angewendet, daß die Wertigkeit eines Atoms durch die Entfernung eines Elektrons um eins vergrößert, durch Hinzufügung eines Elektrons aber um eins vermindert wird.

Diese (LEWIS'sche) Valenzverschiebungsregel wollen wir als bekannt voraussetzen, insofern es sich um die dem Kohlenstoff folgenden Elemente der ersten Periode handelt. Sie ist z. B. von N. V. SIDGWICK angewendet worden. Für die dem Kohlenstoff voranstehenden Elemente gibt dieser Verfasser eine etwas abweichende Regel [*Journ. Soc.* **123** (1923), 728]. Sie führt aber bei vielen, z. B. bei allen uns in dieser Abhandlung interessierenden Verbindungen, zu genau denselben Konsequenzen wie die hier benutzte. Ein sehr interessantes Beispiel, nämlich die Verbindung $Be_4O(C_2H_3O_2)_6$, wird von SIDGWICK (*Nature*, 16. Juni 1923) diskutiert.

zu erwartenden Eigenschaften stimmen mit den oben erwähnten überein, da Salze und Dipolmolekeln kleine Dampfdrucke haben. Gegen beide Möglichkeiten scheinen aber die Molekulargewichtsbestimmungen von STOCK und POHLAND[1]) zu sprechen. Diese Forscher haben nämlich gefunden, daß B_2H_6, in flüssigem NH_3 aufgelöst, in sehr verdünnter Lösung das Molekulargewicht 28 hat.

Merkwürdigerweise steigt aber bei größeren Konzentrationen die Dampfdruckerniedrigung der Lösungen stärker an als von RAOULT's Gesetz verlangt wird, so daß man bei größerer Konzentration ein scheinbar kleineres Molekulargewicht findet. Wie STOCK und POHLAND mit allem Vorbehalt erwähnen, könnte man dieses Phänomen durch eine starke Solvatisierung des B_2H_6 erklären.

Eine andere Möglichkeit wäre aber, daß hier wirklich eine Wirkung einer Vergrößerung der Zahl von gelösten Molekeln bei verminderter Ammoniaktension vorliegt. Zwar sollte man nach einer Gleichung, wie z. B.:

$$B_2H_6 + 2NH_3 = 2(\overset{+}{N}H_3 - \overset{-}{B}H_3)$$

erwarten, daß das Gleichgewicht bei zunehmender NH_3-Tension (und also abnehmender Totalkonzentration von B_2H_6) von links nach rechts verschoben wird. Dabei haben wir aber nicht berücksichtigt, daß eine Vergrößerung der NH_3-Tension auf die Aktivitäten von B_2H_6 und $H_3\overset{+}{N} - \overset{-}{B}H_3$ sehr verschiedene Wirkungen haben kann. Z. B. ist es nicht ausgeschlossen, daß die Verminderung der Aktivität von B_2H_6 bei steigender NH_3-Tension so viel größer sein kann als die Verminderung der Aktivität von $H_3\overset{+}{N} - \overset{-}{B}H_3$, daß die nach der Gleichung rechtsverschiebende Wirkung des NH_3 überkompensiert wird. Nach dieser Auffassung sollte also die Verbindung $\overset{+}{N}H_3 - \overset{-}{B}H_3$ (bzw. das Ammoniumsalz der Säure $H_2[B_2H_4]$) im Kristall von der Zusammensetzung $B_2H_6, 2NH_3$ und in deren konzentrierter Lösung in flüssigem NH_3 existieren, während die verdünnte Lösung B_2H_6-Molekeln, eventuell mit dem Lösungsmittel assoziiert, enthalten sollte. Ob diese Deutung oder die von STOCK und POHLAND gegebene die richtige ist, muß mangels experimentellen Materials dahingestellt bleiben.

B_2H_6 gibt mit Natriumamalgam festes benzolunlösliches $B_2H_6Na_2$[2]) oder in unserer Schreibweise

$$[H_3B - BH_3](Na^+)_2 . \qquad (2)$$

[1]) *Ber.* **58** (1925), 657.

[2]) STOCK und POHLAND, l. c.

Diese Formel stimmt mit den erwähnten Eigenschaften der Verbindung überein.

B_2H_6 gibt mit KOH Wasserstoff und eine feste weiße Verbindung $KOBH_3$.[1]) Nach unseren Annahmen ist für diese Verbindung nur die Konstitutionsformel

$$[H_2(OH)\bar{B} - \bar{B}(OH)H_2](K^+)_2 \qquad (3)$$

möglich. Leider liegt keine Molekulargewichtsbestimmung der Verbindung vor. Eine solche würde einen sehr wesentlichen Beitrag zur Entscheidung der Wertigkeitsfrage geben, weil die einfache Formel mit der Wertigkeit 5 und andererseits die verdoppelte mit der Wertigkeit 4 unvereinbar ist.[2])

Die Verbindung B_4H_{10} muß nach unserer Auffassung die analoge Konstitution

$$H_3B = BH_2 - BH_2 = BH_3 \qquad (4)$$

haben. Die Reaktion

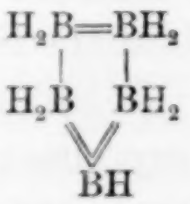
$$B_4H_{10} + 4\bar{O}H = 2[B_2H_6O_2]^{--} + H_2\ ^3)$$

erklärt sich ungezwungen bei der Annahme der oben erwähnten verdoppelten Formel für das Salz $KOBH_3$.

Was die übrigen Wasserstoffverbindungen betrifft, so lassen die von Stock vorgeschlagenen kettenartigen Formeln[4]) sich ebensogut mit ausschließlich 5wertigem Bor schreiben. Nur B_5H_{11} muß etwas geändert werden:

$$H_3B = BH = BH_2 - BH_2 = BH_3\,. \qquad (5)$$

Es fällt aber auf, daß Verbindungen mit 3, 7, 8, 9 Boratomen von Stock nicht aufgefunden wurden, während die Verbindungen mit 5, 6 und 10 Boratomen ziemlich oder sogar sehr stabil sind. Es wird dabei die Annahme nahegelegt, daß die Molekeln B_5H_9, B_6H_{10} und $B_{10}H_{14}$ den cyclischen Kohlenstoffverbindungen analoge Gebilde darstellen. Für B_5H_9 ist nach unserer Hypothese nur eine cyclische Konstitution möglich[5]), nämlich



(6)

[1]) A. Stock, *Ber.* **47** (1914), 819; vgl. auch R. C. Ray, l. c.

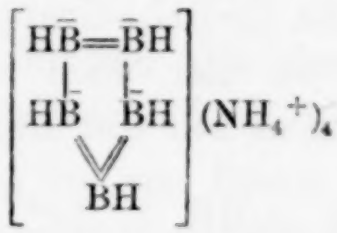
[2]) Vgl. R. C. Ray, l. c.

[3]) A. Stock, l. c. (1914).

[4]) *Ber.* **59** (1926), 2226.

[5]) Vgl. E. Müller, *Z. Elektrochem.* **31** (1925), 382 und M. L. Huggins, *Journ. Phys. Chem.* **26** (1922), 833.

und die chemischen Eigenschaften der Verbindung stimmen auch damit überein. Man sieht z. B., daß sie 4 BH_2-Gruppen enthält, der Tatsache entsprechend, daß sie 4 Mol NH_3 bindet.[1]) Dagegen scheint eine Formel, wie die von Stock vorgeschlagene $H_3B \cdot BH \cdot BH \cdot BH \cdot BH_3$, weniger brauchbar zu sein, weil nach dieser die 5 Boratome sich in Gruppen von 2 und 3, nicht in solchen von 4 und 1 teilen.[2]) Das Ammoniakat müssen wir als ein Ammoniumsalz

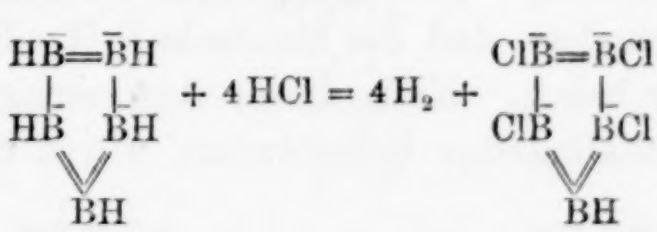


(7)

auffassen. Da es nach Stock eine feste weiße, nicht flüchtige Verbindung ist, die mit Natronlauge NH_3 abgibt, stimmen die Eigenschaften mit dieser Auffassung überein.

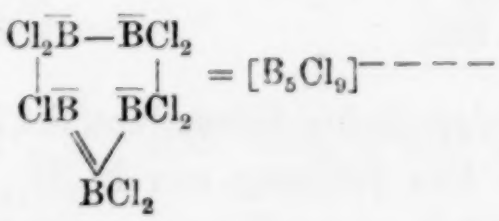
Auch die von Stock und Siecke gefundene Substitution von H-Atomen mit Cl mittels HCl erklärt sich ungezwungen.

Zuerst werden 4 H substituiert:



(8)

In $[B_5Cl_4H]^{----}$ kann man aber nach unserer Hypothese erstens das letzte H-Atom durch Cl substituieren, und zweitens kann man noch 4 Cl addieren. Dabei kommt die Verbindung:



(9)

mit der Bildungsgleichung

$$[B_5H_5]^{----} + 9\,HCl = [B_5Cl_9]^{----} + 7\,H_2 \qquad (10)$$

heraus.

---

[1]) A. Stock u. W. Siecke, *Ber.* **57** (1924), 562.

[2]) Der einfachen Kettenformel wäre auch von diesem Gesichtspunkt aus die von Wahl, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **146** (1925), 230, vorgeschlagene $[B(BH_2)_4]H$ vorzuziehen. Dieser Formel gemäß wäre aber die Verbindung eine starke einbasische Säure, und man müßte daher eher erwarten, daß sie sich mit einem und dann vielleicht noch mit 4 NH_3 verbände, als daß sie nur mit 4 NH_3 in Verbindung träte.

Die Gleichungen (8) und (10) stimmen mit dem experimentellen Befund überein, daß $B_5H_9(NH_3)_4$ in lebhafter Reaktion mit HCl 4 H_2 und dann langsam noch 3 H_2 gibt. Eine weitere Chlorierung muß zur Ringsprengung führen. Damit stimmt es, daß STOCK bei der Einwirkung von HCl auf $(B_5H_9)(NH_3)_4$ das Auftreten von BCl_3 beobachtet hat.

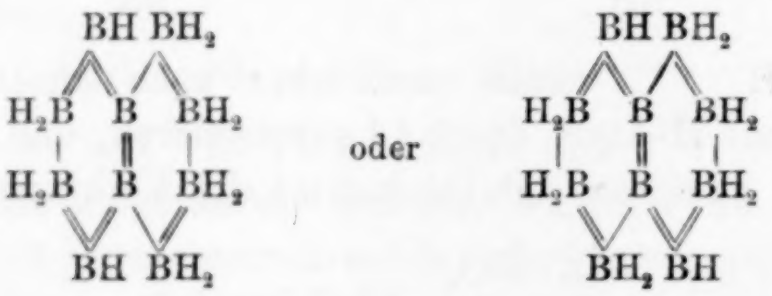
B_5H_{11} kann, seiner Zusammensetzung zufolge, keine cyclische Struktur besitzen, weil die $(>BH_3)$-Gruppe nur einseitig gebunden sein kann. Also müssen wir hier doch eine offene Kettenstruktur annehmen. Außer (5) gibt es nur die Möglichkeit

$$BH_3 = BH_2 - B\begin{matrix}BH_3\\BH_3\end{matrix},$$

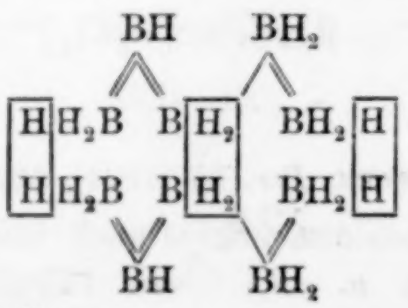
die wohl weniger wahrscheinlich ist.

Man könnte nun fragen: Warum findet man nicht auch die Verbindung $H_3B = BH = BH_3$?

Um diese Frage zu beantworten, bemerken wir zurerst, daß B_5H_{11} eine starke Neigung zur Kondensation unter Wasserstoffabspaltung und Bildung von $B_{10}H_{14}$ hat. Nun wurde schon oben die Vermutung geäußert, daß die Molekeln B_5H_9, B_6H_{10} und $B_{10}H_{14}$ cyclische Struktur haben. Nach dieser Auffassung wäre dann dem $B_{10}H_{14}$ eine naphthalinartige Konstitution, wie z. B.[1])



zuzuschreiben, und der hohe Schmelzpunkt steht mit dieser Annahme in Einklang. Die Bildung von $B_{10}H_{14}$ kann man dann in natürlicher Weise mittels eines Schemas, wie

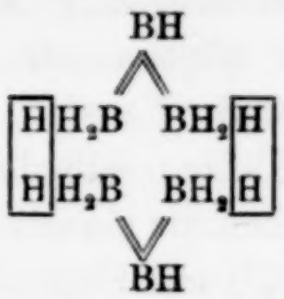


oder dergleichen beschreiben.

---

[1]) Es gibt mehrere Möglichkeiten für die Aufstellung einer naphthalinartigen Formel.

Wenn das aber richtig wäre, müßte auch eine Verbindung $H_3B = BH = BH_3$ eine starke Neigung zur Kondensation nach dem Schema

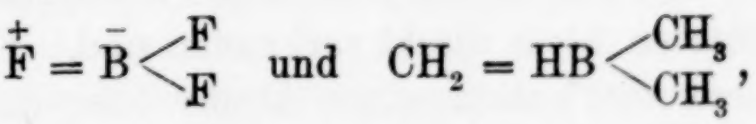


zeigen. Dieses stimmt insofern mit dem experimentellen Befund zusammen, als STOCK[1]) die Verbindung B_6H_{10} wirklich gefunden hat.

Es ist also möglich, die von STOCK gefundenen Verbindungen vermittels unserer zwei Annahmen in den Hauptzügen zu beschreiben. Es fragt sich jetzt, ob man die gleichen Gesichtspunkte an allen Borverbindungen anwenden kann. Insbesondere wäre es interessant, ob man immer mit der Wertigkeit 5 durchkommen könnte.

Es ist bekannt, daß dieselben Regeln wenigstens in der Chemie der einfacheren Komplexverbindungen des Bors anwendbar sind. Als typisches Beispiel möge

angeführt werden.[2]) In Verbindungen, wie die Gase BF_3 und $B(CH_3)_3$, sieht es aber so aus, als ob wir mit 3-wertigem Bor rechnen müßten. Es ist zwar formell möglich, die Konstitution der zwei Verbindungen in Übereinstimmung mit unseren Annahmen zu bringen, aber die dabei entstehenden Formeln



die von vornherein ziemlich unwahrlich erscheinen, müßten natürlich zuerst experimentell sichergestellt sein, um angenommen zu werden.

Vielleicht könnte man das Auftreten von solchen Verbindungen als Resultat der in der ersten kurzen Periode des periodischen Systems auftretenden Tendenz zur Bildung von Verbindungen mit Koordinationszahl 3 auffassen. Diese Tendenz ist bekanntlich bei

---

[1]) A. STOCK u. E. KUSS, *Ber.* **56** (1923), 789.

[2]) Andere Beispiele findet man bei BÖESEKEN u. HERMANS.

gewissen Kohlenstoffderivaten so ausgeprägt, daß bei gewöhnlicher Temperatur nicht nur die Verbindungen $R_3C—CR_3$, sondern auch die Verbindungen CR_3 existenzfähig sind. Auch die auffällige Stabilität des Benzolkerns können wir vielleicht als ein Resultat derselben Tendenz betrachten.

Jedenfalls ist es auffällig, daß beide Verbindungen insofern ungesättigten Charakter haben, als sie mit NH_3 Additionsverbindungen: $NH_3 \cdot BF_3$ und $NH_3 \cdot B(CH_3)_3$ [1]) mit Eigenschaften liefern, die mit den Formeln

$$F_3\bar{B}—\overset{+}{N}H_3 \qquad\qquad (CH_3)_3\bar{B}—\overset{+}{N}H_3$$

in Übereinstimmung sind. Beide Verbindungen sind nämlich im Gegensatz zu den Stammsubstanzen BF_3 und $B(CH_3)_3$ wenig flüchtig, was sich durch den ausgeprägten Dipolcharakter der Molekeln erklären läßt.

Überdies hat FRANKLAND [2]) gezeigt, daß das in Wasser unlösliche Trimethylbor in Natronlauge löslich ist, so daß wir also die Existenz eines Ions $(CH_3)_3\bar{B}–OH$ vermuten können. Die wäßrigen Lösungen der interessanten Verbindungen von Trialkylbor mit Basen bedürfen aber einer experimentellen Untersuchung.

Schlußbemerkungen.

In dieser Notiz haben wir versucht, die Chemie der flüchtigen Borverbindungen zu beleuchten mit Hilfe der Annahme, daß man zwischen Valenz und Koordinationszahl unterscheiden muß, und daß beide von Bedeutung für die Existenzfähigkeit einer Verbindung sind. Unter Valenz verstehen wir wie gewöhnlich die Anzahl von Valenzstrichen, die in den Konstitutionsformeln vom betrachteten Atom ausgehen, und bei Koordinationszahl die Anzahl Atome, die mit dem betrachteten Atom direkt verbunden sind. Es wurde weiter angenommen, daß die Valenz eines Atoms oder eines Ions durch die Zahl der dem betrachteten Atom angehörigen Elektronen und die dieser Zahl entsprechende Stellung im periodischen System bestimmt ist, aber nicht immer eindeutig. Von der maximalen Koordinationszahl wurde in Anlehnung an die Erfahrung mit N. V. SIDGWICK [3]) angenommen, daß sie in der ersten Periode von Be bis N 4 ist.

---

[1]) A. STOCK u. F. ZEIDLER, *Ber.* **54** (1924), 581. Siehe auch eine Bemerkung von P. HERMANS, l. c.

[2]) *Lieb. Ann.* **124** (1862), 120.

[3]) Z. B. *Transactions of the Faraday Society* **19** (1923), 469.

Dasselbe Problem ist schon von mehreren Seiten unter Berücksichtigung der neueren Atomtheorien angegriffen worden[1]), wir haben aber hier versucht zu vermeiden, dem klassischen Symbol der Chemie, dem Valenzstrich, eine bestimmte physikalische Bedeutung beizulegen. Insbesondere scheint es dem Verfasser verfrüht, mit G. N. Lewis anzunehmen, daß eine Bindung immer durch e i n Elektronenbahnendublett vermittelt wird. Speziell bei B_2H_6 und ähnlichen Verbindungen scheint diese Annahme vollständig zu versagen.[2]) Es scheint nämlich ausgeschlossen, mit Eastmann[3]) anzunehmen, daß die K-Elektronen als Valenzelektronen auftreten.[4]) Vielmehr müssen wir die beiden BH_3-Gruppen als $>CH_2$ oder $—CH_3$ ähnliche, unabgeschlossene Systeme betrachten, die „bestrebt“ sind, sich miteinander zu verbinden, und dann wahrscheinlich unter gleichwertiger Mitwirkung m e h r e r e r Elektronenpaare.[5]) Wie und welche Elektronen es sind, die die Atome im Molekül zusammenhalten, ist aber eine atomphysikalische Frage, die wir vermittels chemischer Betrachtungen allein nicht beantworten können.

Schließlich möchte ich auch hier Herrn Prof. Dr. E. Biilmann für sein Interesse an dieser Notiz meinen Dank aussprechen.

---

[1]) B. M. Huggins, *Journ. of phys. Ch.* **26** (1922), 833; E. Müller, *Z. Elektrochem.* **31** (1925), 382; W. A. Wahl, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **146** (1925), 230.

[2]) Siehe G. N. Lewis, Valence and Structure of Molecules, New York 1923, S. 124.

[3]) Lewis, l. c. S. 95.

[4]) T. M. Lowry u. R. H. Fowler, *Chemistry and Industry Review* **42** (1923), 623.

[5]) Vgl. die Auffassung von B. M. Huggins, l. c.

Kopenhagen, *Chemisches Laboratorium der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Januar 1927.

Die Anwendung von flüssigem Amalgam in der volumetrischen Analyse. VIII.

Oxydimetrische Bestimmung von Kupfer und Zinn unter Anwendung von Wismutamalgam.

Von Kin'ichi Someya.

I. Einleitung.

In allen Metallen, welche bisher erfolgreich durch die Amalgammethode[1]) bestimmbar gefunden worden sind, d. h. Eisen, Wolfram, Molybdän, Chrom, Uran, Vanadium und Titan, sind ihre Salze durch die schwere Reduzierbarkeit durch Amalgam zu Metallen charakterisiert[2]); natürlich konnte man zur Reduktion im allgemeinen auch stark reduzierendes Zink- oder Cadmiumamalgam verwenden. Anderseits ist wohl bekannt, daß Zink oder Cadmium Stanni- oder Cuprisalze leicht in Metalle reduziert. Einige qualitative Versuche zeigten, daß auch die entsprechenden Amalgame ähnlich wirken. Nach mehreren mißlungenen Versuchen, Stannichlorid bzw. Cuprisulfat in zwei- bzw. einwertiges Metallsalz zu reduzieren, fand ich, daß ich dieses Ziel durch Anwendung von Wismutamalgam erreichen konnte. Dieses Verhalten läßt sich auch als Basis für eine neue und bequeme Amalgammethode zur quantitativen Bestimmung von Zinn und Kupfer benutzen.

II. Versuchsteil.

1. Reduktion und Titration von Zinntetrachlorid.

Als Ausgangsmaterial diente Mercks metallisches Zinn, welches frei von Zink, Blei, Kupfer und Eisen war, und dessen Verunreinigung nur 0,025% betrug. $^1/_{20}$ Mol vom Metalle wurde in Salzsäure unter

[1]) Bez. Apparatur und Methoden sei der Leser auf die früheren Mitteilungen [*Z. anorg. u. allg. Chem.* **138** (1924), 292; **145** (1925), 168] verwiesen.

[2]) Durch eingehende Versuche von Russel, Evans und Rowell [*Journ. Chem. Soc.* **127** (1926), 1882] wurde gezeigt, daß im Falle des Molybdäns, Wolframs, Chroms u. a. die Reduktion in Metall auch wohl von selbst stattfindet, doch nur in einem nicht erwähnenswert kleinen Umfange.

Zusatz von Kaliumchlorat gelöst und mit Salzsäure auf 1 Liter verdünnt. Seinen Titer bestimmte man elektrolytisch nach F. Henz[1]); man pipettierte 20 cm³ der $^1/_{20}$ mol.-Lösung in einen Becher und fügte nach Neutralisierung der Salzsäure mit Ammoniak[2]) die vorgeschriebene Menge Oxalsäure und Ammoniumoxalat hinzu, schied das Metall auf einer Winkler'schen Platinnetzelektrode ab und wog es nach Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther. Man erhielt gut miteinander übereinstimmende Zahlen; die maximale Abweichung vom Mittelwert betrug nur 0,3 mg. Fürs Experiment nahm man 20 cm³ Lösung und reduzierte sie in Kohlendioxydatmosphäre mit Wismutamalgam unter Zusatz von verschiedenen Mengen Salzsäure. Zur vollständigen Reduktion hatte man die Lösung bei 45° etwa 15 Minuten dauernd im Amalgamreduktor geschüttelt. Die reduzierte Lösung wurde nach Zusatz von Manganosulfat mit n/10-Kaliumpermanganat titriert. Aus der folgenden Tabelle sieht man, daß unter geeigneten Versuchsbedingungen eine zuverlässige Titration ausführbar ist. Die besten Versuchsbedingungen sind folgende: Säuregrad 5—12 n.; Schüttelzeit mehr als 10 Minuten. Reduktionstemperatur 45°.

Tabelle 1.

Einfluß von Säuregrad, Schüttelzeit und Temperatur.

Nr.	HCl-Konzentration (n.)	Verbr. $KMnO_4$, Theorie 20,00 cm³	Schüttelzeit (Minuten)	Temperatur (°C)	Bemerkung
1.	4,78	14,32	25	Kalt	Reduktion unvollständig
2.	7,00	18,03	25	„	„
3.	9,00	15,45	5	45	„
	9,00	19,55	10	45	„
	9,00	20,02	15	45	Reduktion vollständig
	9,00	20,00	15	45	„
	9,00	20,02	30	45	„
	9,00	19,95	30	45	„
4.	10,03	18,35	5	45	Reduktion unvollständig
	10,03	19,66	7	45	„
	10,03	20,00	10	45	Reduktion vollständig
5.	12,0	20,00	10	45	„

Der Einfluß einiger fremder Salze und Säuren wurde auch untersucht. Beträchtliche Mengen solcher Salze wie K_2SO_4, KCl, $BaCl_2$, $MnCl_2$ usw. sind ohne Wirkung, während NaCl die Titerzahl

[1]) *Z. anorg. Chem.* **37** (1903), 40.

[2]) Vgl. Brauner & Krepelka, *Journ. Amer. chem. Soc.* **42** (1920), 919.

vermindert. Man bemerkt Niederschlag von festem Natriumchlorid, wenn verhältnismäßig starke Salzsäure angewandt wird. NH_4Cl vermehrt die Titerzahl, so daß man beim Neutralisieren der Säure nur Kaliumhydroxyd zusetzen darf. Ein interessantes Resultat ist die Tatsache, daß Phosphorsäure bzw. Phosphat keinesfalls störend wirkt. Man kann dieses Resultat bequem auf die Analyse von phosphorhaltiger Legierung anwenden. Eine kleine Quantität Schwefelsäure ist auch ohne merkliche Wirkung. Tabelle 3 zeigt die Genauigkeit, welche unter den oben als den besten gefundenen Versuchsbedingungen erhalten wurde.

Tabelle 2.

Einfluß einiger fremder Salze und Säuren.

(HCl-Konzentration 10—12 n. Reduktionstemperatur 45° C. Schüttelzeit 10 Min.)

Nr.	Zugesetzte Salze oder Säuren auf Gesamtvol. 100 cm³	Verbr. $KMnO_4$ (cm³) (Theorie 20,00) cm³	Bemerkung
1.	5 cm³ H_3PO_4 (spez. Gew. 1,7)	20,03 20,03 20,05 19,93	Keine merkliche Wirkung
2.	10 cm³ 10% iges $(NH_4)_2HPO_4$	20,02 20,05 20,03	,,
3.	dasselbe 30 cm³	20,00 19,99 19,98	,,
4.	5 cm³ H_2SO_4 (1 : 1)	19,95 20,00	,,
5.	dieselbe 10 cm³	20,02 20,02	,,
6.	dieselbe 20 cm³	20,00 19,97	,,
7.	20 cm³ 10% iges NaCl	19,90 19,95 19,91 19,92	Erniedrigt die Titerzahl
8.	20 cm³ 10% iges K_2SO_4	19,98 20,00 19,98	Ohne Wirkung
9.	20 cm³ 10% iges KCl	20,00 20,06 20,05	,,
10.	20 cm³ 10% iges NH_4Cl	20,10 20,13 20,18 20,10	Zu großes Resultat
11.	20 cm³ 10% iges $BaCl_2$	20,00	Ohne Wirkung

Tabelle 3.

Bestimmung von Zinn.

Nr.	Angew. $SnCl_4$, g	Gef. $SnCl_4$, g	Fehler in $SnCl_4$, g
1.	0,2602	0,2605	0,0003
2.	0,2602	0,2602	0,0000
3.	0,2602	0,2595	0,0007
4.	0,2602	0,2599	0,0003
5.	0,1301	0,1304	0,0003
6.	0,1301	0,1302	0,0001
7.	0,1301	0,1305	0,0004

2. Reduktion und Titration von Cuprisulfat.

Als Material zum Experiment diente reinstes Cuprisulfat von KAHLBAUM („zur Analyse"). $^1/_{10}$ Mol des Salzes wurde in einem Liter Wasser gelöst. Seinen Titer bestimmte man durch Verdampfung und Verbrennen zum Oxyd in einer breiten Platinschale und auch durch Elektrolyse. Die Zahl stimmte mit der aus der Wägung des Salzes berechneten gut überein. Zur Reduktion nahm man 10 oder 20 cm^3 Lösung und reduzierte sie kalt mit Wismutamalgam in der Atmosphäre von Kohlendioxyd. Bei geeignetem

Tabelle 4.

Reduktion und Titration von Cuprisulfat.

Nr.	Konzentr. von HCl (n.)	Verbr. $K_2Cr_2O_7$, (Keine Indicatorkorrektion abgezogen) cm^3 (Theorie 20,00 cm^3)	Gef. CuO, g (Theorie 0,1591 g)	Fehler in CuO, g	Bemerkung
1.	4,16	19,79 19,90 19,86 19,84	—	—	Schüttelzeit mehr als 20 Minuten; jedoch Reduktion unvollständig
2.	5,41	20,08 20,08	0,1592 0,1592	0,0001 0,0001	Schüttelzeit 10 Minuten
3.	6,037	20,08 20,07 20,09	0,1592 0,1591 0,1593	0,0001 0,0000 0,0002	0,07 cm^3 als Indicatorkorrektion abgezogen
4.	7,00	20,00 20,03 20,00	0,1591 0,1593 0,1591	0,0000 0,0002 0,0000	Nr. 4—Nr. 6, keine Indicatorkorrektion abgezogen
5.	9,00	20,01 20,00	0,1592 0,1591	0,0001 0,0000	
6.	10,03	20,00 19,97	0,1591 0,1589	0,0000 0,0002	
7.	12,01	20,08 20,24 20,26	—	—	Zu großes Resultat

Säuregrad konnte man sie schnell zur fast farblosen Cuprolösun reduzieren. Nach vollständiger Reduktion titrierte man mit n/1 Kaliumbichromatlösung. Zur Erkennung des Endpunktes dien auch hier KNOP'sche Diphenylaminlösung, welche auch in manche anderen Fällen sehr gute Dienste zu leisten vermag.[1]) Man erhäl hier einen sehr guten und scharfen Endpunkt, ganz ähnlich wie i den anderen Fällen. Die vorstehende Tabelle zeigt den Einfluß des Säuregrads auf die Titrationsergebnisse.

Man sieht aus dieser Tabelle, daß zur Amalgambestimmung von Kupfer die Grenze der Säurekonzentration, für welche durch Titrationsergebnisse Genauigkeit zu erzielen ist, in einem engen Bereiche liegt, d. h. zwischen 7 und 10 n. Der niedere Säuregrad bis 5,4 hinab kann nur unter einer gewissen Indicatorkorrektion benutzt werden. Die erreichbare Genauigkeit bei dieser Methode ist auch in der obigen Tabelle angegeben.

3. Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß unter geeigneten Bedingungen Wismutamalgam Stannichlorid bzw. Cuprisulfat in Stanno- bzw. Cuprosalz reduziert; und unter Benutzung dieser Wirkung wurde eine neue Bestimmungsmethode beider Elemente ausgearbeitet.

Zum Schluß möchte Verfasser Herrn Prof. Dr. HONDA, der dieser Untersuchung viel Interesse entgegengebracht hat, Herrn Prof. Dr. KOBAYASHI für seine freundliche, kritische Durchsicht dieser Abhandlung, und auch Herrn Ts. KATO für seine eifrige Unterstützung bei dieser Arbeit seinen herzlichsten Dank aussprechen.

---

[1]) Siehe KNOP, *Journ. Amer. chem. Soc.* **46** (1924), 263; FURMAN, *Journ. Ind. Eng. Chem.* **17** (1925), 314; SOMEYA, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **152** (1926), 368, 383, 386; ebenso in der siebenten Mitteilung über die Amalgammethode.

***Sendai** (Japan), Laboratory of chemical analysis, The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku Imperial University.*

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Dezember 1926.